

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 June 2001 (06.06.01)	
International application No. PCT/EP00/09269	Applicant's or agent's file reference LEA33071-WO
International filing date (day/month/year) 19 September 2000 (19.09.00)	Priority date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)
Applicant BERNETH, Horst et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

11 April 2001 (11.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Zakaria EL KHODARY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/26105 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G11B 7/24**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).
C08F 246/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/09269** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2000 (19.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 47 579.2 1. Oktober 1999 (01.10.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BERNETH, Horst** [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, 51373 Leverkusen (DE). **BIERINGER, Thomas** [DE/DE]; Am Pützchen 25, 51519 Odenthal (DE). **EICKMANS, Johannes** [NL/DE]; Robert-Koch-Strasse 3, 42781 Haan (DE). **JACOBSEN, Wolfgang** [DE/DE]; Bergisch Gladbacher Strasse 1246, 51069 Köln (DE). **KOSTROMINE, Serguei** [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, 53913 Swisttal (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/26105 A1

(54) Title: METHOD FOR DIGITALLY AND OPTICALLY STORING DATA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DIGITALEN OPTISCHEN DATENSPEICHERUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a method for optically writing digital information into a flat, extended storage medium, whereby said information can also be optically read out afterwards.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum optischen Einschreiben danach auch wieder optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein flächig ausgedehntes Speichermedium.



•

•

•

•

Verfahren zur digitalen optischen Datenspeicherung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum optischen Einschreiben danach
5 auch wieder optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein flächig ausgedehntes Speichermedium.

Es ist bereits bekannt und wird kommerziell intensiv genutzt, digitale Daten in Form
von lokalen Veränderungen der Oberflächentopographie, sogenannten pits, auf
10 Kunststoffscheiben abzulegen, um sie danach mit Hilfe eines optischen Meßsystems wieder auszulesen (EP-A 25253). Dieses Konzept bildet die Basis der heute marktbeherrschenden Technik zur Reproduktion von Audioaufzeichnungen (Audio-CD) und von Computersoftware (CD-ROM). Das Einschreiben der Information ist jedoch nicht optisch möglich. Vielmehr wird in einem aufwendigen mehrstufigen Prozeß
15 eine Form hergestellt, die bei einem Spritzguß-Prägeprozeß die Dateninformation auf jede einzelne CD überträgt. Daher ist diese Technik nur in der Massenproduktion wirtschaftlich nutzbar.

Es ist ebenfalls bekannt, digitale Daten in Form lokaler Unterschiede des Absorp-
20 tionsvermögens für sichtbares Licht in Kunststoffscheiben in der Weise abzulegen, dass sie danach mit Hilfe eines optischen Meßsystems wieder ausgelesen werden können. Dieses Meßsystem ist weitgehend ähnlich zu oder gar identisch mit dem Meßsystem zum Auslesen der oben genannten spritzgußgeprägten Audio-CDs oder CD-ROMs. In diesem Fall besitzt die Kunststoffscheibe eine Beschichtung mit
25 einem Farbstoff, der mit Licht geeigneter Wellenlänge in seinem Absorptionsverhalten so stark verändert werden kann, dass diese Veränderung anschließend mit Licht einer im allgemeinen geringeren Intensität abgetastet werden kann, ohne dass dabei die bisher nicht veränderten Bereiche nun ebenfalls in ihrem Absorptionsverhalten verändert werden (Y.J. Huh et al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol 36 (1997), p. 7233 -
30 7238). Eine gängige CD-R ist aus mehreren Schichten aufgebaut. In das Trägermaterial aus i.a. Polycarbonat sind Trackingspuren (Pregrooves) eingeprägt, darüber

befindet sich eine dünne Farbstoffschicht, gefolgt von einer aus i.a. Gold bestehenden Reflexionsschicht, die von einem Decklack geschützt wird.

5 Im Prinzip sind für das veränderte Absorptionsverhalten der CD-R verschiedene lichtinduzierte Prozesse verantwortlich: Der Schreibaser wird durch das Substrat hindurch auf den Farbstoff fokussiert. Der das Licht absorbierende Farbstoff dient primär als Absorptionsquelle für die einfallenden Lichtquanten und ist in seinem Absorptionsverhalten auf die verwendeten Laserquellen optimiert. Durch die Absorption erwärmt sich der Farbstoff; er schmilzt und modifiziert dadurch seine Umge-
10 bung: In den Interfaces zwischen Farbstoff und dem Polycarbonatsubstrat und zwischen Farbstoff und Gold entstehen Blasen und andere Deformationen die für den Leselaser als Pit-ähnliche Strukturen detektiert werden.

15 Zum eigentlichen Signal kommen auch noch Beiträge von der Änderung des Farbstoffes an sich hinzu. Dieser ändert seine optischen Parameter durch i.a. Zersetzung, was sich auf das gelesene Signal auswirkt. Zur Zeit werden im wesentlichen drei Typen von Aufzeichnungsschichten eingesetzt:

- Metall stabilisierte Cyanin-Farbstoffe (grün)
- 20 - Phthalocyanin-Farbstoffe (golden braun)
- Azofarbstoffe (blau)

25 In all den genannten Fällen dient der Farbstoff lediglich als Wärmequelle, die Pit-ähnliche Deformation wird nicht im Farbstoffsystem selber erzeugt, sondern primär durch eine Modifikation der benachbarten Grenzschichten, hervorgerufen durch die Änderungen des Farbstoffes bei Lichtabsorption.

30 Derartige Speichermedien lassen sich nur einmal einschreiben, aber beliebig oft auslesen (write once read many: WORM Disk), weil die Intensität des Lasers zum Lesen derart reduziert wird, dass die im Farbstoff deponierte Energie nicht ausreicht, die genannten Deformationen zu induzieren. CD-R's haben zwei große Nachteile: Zum

einen bestimmten die Kosten der Reflexionsschicht aus Gold entscheidend die Herstellungskosten. Goldschichten sind notwendig, um den in den CD-Spezifikationen geforderten Reflexionswerten zu genügen. Ferner verfügen Goldschichten über die benötigte chemische Inertheit (Oxidationsbeständigkeit). Der andere Nachteil liegt in
5 der bereits im Grundsatz begrenzten Lagerstabilität. Die derzeit kommerziell verfügbaren Systeme sind stark lichtempfindlich, bei Tageslichtlagerung können sie bereits nach einigen Stunden nicht mehr beschrieben werden.

Aufgabe war es daher ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass obige Nachteile
10 reduziert bzw. ausräumt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man bei geeigneter Materialauswahl für das flächige Speichermedium Daten in Form von lokalen Veränderungen der Oberflächentopographie des Farbstoffes an sich mit Hilfe eines optischen
15 Schreibsystems auf dieses Speichermedium einschreiben und danach optisch auslesen kann. Hierbei spielen die Vorgänge an den benachbarten Grenzflächen keine wesentliche Rolle, die Oberflächentopographie wird einzig durch Modifikationen im Farbstoffsystem bewirkt. Die Oberflächenmodifikation ist derart stark ausgeprägt, dass bei geeignet optimierter Ausleseoptik, z.B. in Form eines konfokalen Aufbaus,
20 auch ohne zusätzliche Reflexionsschicht Signalverhältnisse zwischen der Messung auf einer oberflächenmodifizierten und einer nichtmodifizierten Stelle erreicht werden, die die an konventionellen CD-R's gemessenen Signalverhältnisse deutlich übertreffen. Somit könnten die neuen beschreibbaren Medien ohne zusätzliche Reflexionsschicht verwendet werden.

25

Sofern allerdings die in den Vorschriften (Books) der konventionellen Audio-CD's und CD-R genannten hohen Werte für die Absolutreflexion der CD eingestellt werden müssen, ist auch bei den erfindungsgemäßen Speichermedien eine zusätzliche Reflexionsschicht erforderlich.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Einschreiben digitaler Informationen z.B. auf CD-R-ähnliche Kunststoffscheiben mit ähnlichen Schreibgeschwindigkeiten und Speicherdichten wie bei der CD-R, aber mit dem Vorteil der gesicherten Langzeitstabilität, da die Lesbarkeit der eingeschriebenen Information nur durch eine
5 äußere Beschädigung der Speicherplatte beeinträchtigt werden kann. Eine Veränderung der eingeschriebenen Strukturierung in der Oberflächentopographie ist nur durch Erwärmen dieser Schicht bis in die Nähe ihrer Glasatemperatur möglich. Durch die Polymerarchitektur liegt die Glasatemperatur deutlich über 100°C, vorzugsweise über 150°C, so dass durch sachgemäße Lagerung der Speicherplatte ein thermisches
10 Löschen vermieden werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der gegenüber den bisher kommerziell genutzten Verfahren deutlich verbesserte Signalhub beim optischen Auslesen der Information. Wie bereits weiter oben beschrieben, ist der Signalhub so
15 groß, dass beispielsweise der Verwendung eines konfokalen Ausleseverfahrens auf eine zusätzliche Reflexionsschicht verzichtet werden kann.

Die Erfindung beschreibt dementsprechend ein Speicherverfahren, bei dem ein Speichermedium, bestehend aus mindestens einer Substratschicht und mindestens einer
20 Aufzeichnungsschicht durch einen fokussierten Laserstrahl, der beispielsweise im Dauerstrich-, oder Pulsbetrieb scannend über die Probenoberfläche geführt werden kann und der je nach Schichtaufbau bei Mehrfachschichten auf die jeweilige Funktionsschicht fokussiert werden kann, zur Speicherung von digitaler binärer, oder nichtbinärer Information unterzogen werden kann. Alternativ kann auf das Scannen
25 des Lasers verzichtet werden, falls auf eine andere Weise für eine Relativbewegung zwischen Medium und Laserspot, beispielsweise durch ein Rotieren des Mediums, gesorgt wird.

Gegenstand der Anmeldung ist daher ein Verfahren zum optischen Einschreiben
30 optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein flächig ausgedehntes Speichermedium, dadurch gekennzeichnet, dass durch den optischen Einschreibprozeß die Ober-

flächentopographie des Speichermediums für den optischen Ausleseprozeß geeignet und ausreichend modifiziert wird und zwar ohne dass wesentliche Anteile des detektierten Signales von einer Abtragung und/oder einer physikalischen oder chemischen Modifikation der die aktive Absorberschicht angrenzenden Lagen herrührt.

5

Als Speichermedium ist jedes ein- oder mehrschichtige Material geeignet, das unter geeigneter lokaler Bestrahlung mit Licht seine Oberflächentopographie im Bereich dieser Bestrahlung so stark ändert, dass dieser Bereich durch geeignete optische Abbildungstechniken, z.B. mit Hilfe eines konfokalen Laserscanningmikroskops im Remissionskontrastverfahren, eindeutig identifiziert werden kann. Bevorzugt seien als Speichermedium mehrschichtige Platten genannt mit einer mechanisch ausreichend stabilen Unterlage, einem Polymerfilm als lichtaktiver Schicht und einer Abdeckschicht, die den Polymerfilm während der Anwendung vor mechanischer Beschädigung schützt. Die Einschreibung kann sowohl durch die Abdeckschicht als auch durch die Grundplatte hindurch erfolgen. Bevorzugt sei die Einschreibung durch die Deckschicht genannt. Die Schicht (Deckschicht, Grundplatte), durch die eingeschrieben wird, muß für die Wellenlänge des einschreibenden Lichtes ausreichend transparent sein. Im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 820 nm ist ein Transmissionsgrad größer als 30 %, bevorzugt ein solcher größer als 80 % und besonders bevorzugt größer als 85 %, zu erreichen. Im Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 400 nm ist ein Transmissionsgrad größer als 30 %, bevorzugt ein solcher größer als 50 % und besonders bevorzugt größer als 75 % zu erreichen.

Im Falle des Wegfalls der Reflexionsschicht ist ebenfalls ein mehrlagiges Speichermedium realisierbar. Die eigentlichen Speicherschichten werden in diesem Fall durch nicht lichtaktive Schichten voneinander getrennt. Wird zum Auslesen der Information eine Reflexionsschicht benötigt, so muß deren Absorption derart gewählt werden, dass im Falle eines mehrlagigen Speichermediums (Speichermedium mit mehreren beschreibbaren Speicherschichten) bei Laserbestrahlung die Intensität bei den entsprechenden Schichten noch ausreicht, um die gewünschten Modifikationen hervorzurufen.

30

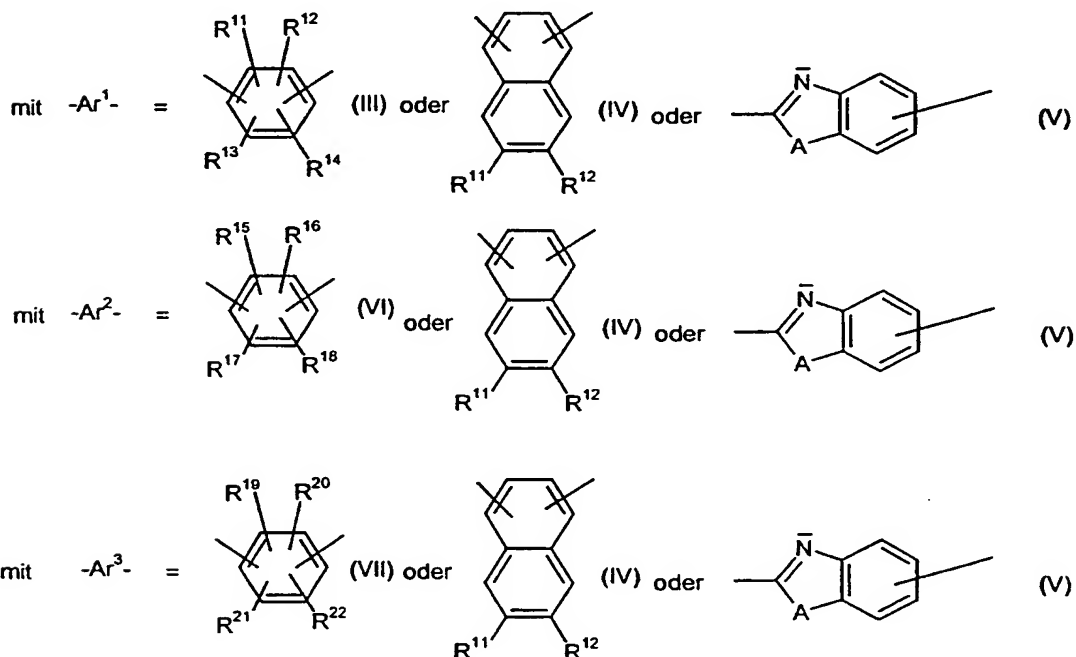
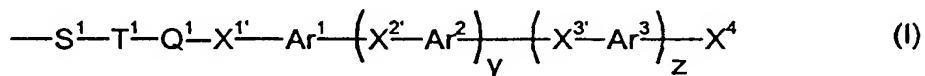
- Als Material für den lichtaktiven Polymerfilm seien bevorzugt Polymere genannt, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, von denen mindestens eine Art elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, also bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 380$ nm und $\lambda = 820$ nm, besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 780$ nm und ganz besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 660$ nm absorbieren können.
- 10 Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material, besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer, ebenfalls besonders bevorzugt um ein Blockcopolymer und/oder ein Propfpolymer.
- 15 Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polysiloxan, Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester, Polyamid oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat und Polymethacrylat.
- 20 Alle in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Seitenkettenpolymere und entsprechende Monomere sind ebenfalls Gegenstand der Anmeldung.
- Die Blockcopolymeren bestehen aus mehreren Blöcken, von denen mindestens eine Sorte die weiter oben beschriebenen Copolymersysteme enthält. Die anderen Blöcke bestehen aus unfunktionalisierten Polymergerüsten, die die Aufgabe der Verdünnung des funktionellen Blockes zur Einstellung der geforderten optischen Dichte erfüllen.
- 25 Die Ausdehnung des funktionellen Blocks liegt unterhalb der Lichtwellenlänge, bevorzugt im Bereich von kleiner 200 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm.
- Die Polymerisation der Blockcopolymere geschieht beispielsweise über radikalische oder anionische Polymerisation oder über andere geeignete Polymerisationsverfahren, eventuell gefolgt von einer polymeranalogen Reaktion oder durch Kombination
- 30

dieser Methoden. Die Einheitlichkeit der Systeme liegt in einem Bereich kleiner als 2.0, bevorzugt kleiner als 1.5. Das Molekulargewicht der durch radikalische Polymerisation erhaltenen Blockcopolymere erreicht Werte im Bereich von 50.000, durch anionische Polymerisation können Werte größer als 100.000 eingestellt werden.

5

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Farbstoffe, insbesondere die Azofarbstoffe sind an diese Polymergerüste als Seitenketten über einen S-T-Q-Spacer kovalent gebunden,

10



wobei

15

y für 1 oder 2 steht,

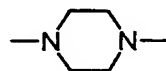
z für 0, 1 oder 2 steht und

$X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

5 A für O, S oder N- C_1 - bis C_4 -Alkyl steht,

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -(N- R^5)-, -C(R^6R^7)_p, -(C=O)-, -(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest der Formel

10



stehen,

15 T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch Methyl substituiert sein kann,

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- stehen,

20

p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl-O-(C=O) steht,

25

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen,

30

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 , CCl_3 , $-COO-C_1$ - bis C_4 -Alkyl oder X^4-R^4 ,

5 X^1 , X^2 , X^3 und X^4 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen und

X^2 und X^3 zusätzlich für $-(C=NR^8)-$, $-(N=N)-$ stehen können und mindestens eine der Gruppen X^2 oder X^3 für $-N=N-$ steht,

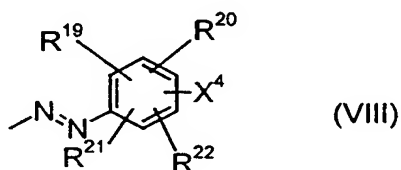
10

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen und

15 R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(C=O)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(SO_2)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(SO_2)-$ oder C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(SO_2)-$ stehen.

20 Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-O-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-NH-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-NH-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $O-(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $NH-(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $NH-(C=O)-$ oder ein Rest der Formel

25

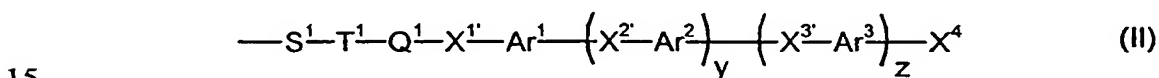


Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 der oben definierten nichtionischen Substituenten substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

- 5 Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten polymere oder oligomere organische, amorphe Material kann neben den Farbstoffen, beispielsweise der Formel (I),
 10 formanisotrope Gruppierungen tragen. Auch diese sind, in der Regel über einen Spacer, an die Polymergerüste kovalent gebunden.

Formanisotrope Gruppierungen werden durch die Struktur der Formel (II)



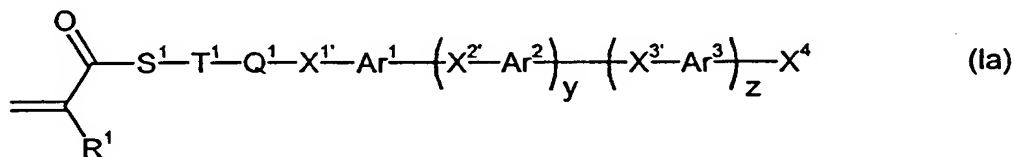
beschrieben, wobei die obigen Substituentendefinition (Formel I) auch für Formel II gültig sind, mit der Ausnahme, dass keine der Gruppen $\text{X}^{2'}$ oder $\text{X}^{3'}$ ---N=N--- annehmen darf und R^{11} bis R^{22} nicht für einen Rest der Formel (VIII) stehen dürfen.

20

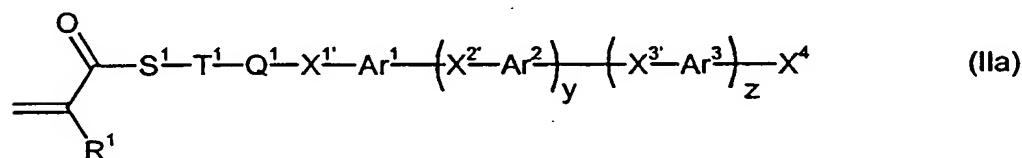
Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymeren können gleiche oder verschiedene Seitengruppen der Formel (I) tragen, wobei die Reste bei mehreren verschiedenen Seitengruppen verschieden sind, sowie keine, gleiche oder verschiedene Seitengruppen der Formel (II) tragen, wobei die Reste bei mehreren verschiedenen
 25 Seitengruppen verschieden sind.

Besonders bevorzugt sind Polymere, die sowohl Seitengruppen der Formel I als auch II tragen.

Monomere mit Farbstoffgruppen (I) bzw. Monomere mit formanisotropen Gruppen (II) haben bevorzugt die Formeln (Ia) bzw. (IIa):.



5



worin R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht und

10 die anderen Reste die oben für Farbstoffgruppen bzw. formanisotrope Gruppen aufgeführten Bedeutungen besitzen.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polymere, die Farbstoffseiten-

15

Ar^1 für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar^2 für einen Rest der Formel (VI) steht,

20 Ar^3 für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

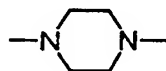
25

X^2 und Ar^2 bzw. X^3 und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

5

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest der Formel



10

stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch Methyl substituiert sein kann,

15

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- stehen,

20

p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R⁹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

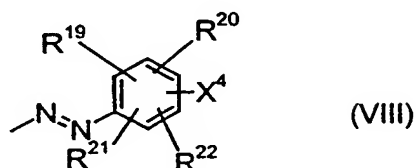
R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht,

25

R¹¹ bis R²² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁-

30

bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- oder einen Rest der Formel



stehen,

5

X⁴ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis C₄-Alkyl oder X⁴-R⁴,

10

X¹', X²', X³' und X⁴' für eine direkte Bindung, -O-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen und

X²' und X³' zusätzlich für -(N=N)- stehen können und mindestens eine der Gruppen X²' oder X³' für -N=N- steht,

15

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen und

20

R⁴ und R⁵ zusätzlich unabhängig voneinander für C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen.

25

Ebenfalls bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polymere eingesetzt, die neben Farbstoffseitengruppen der Formel (I) formanisotrope Seitengruppen der Formel (II) enthalten,

worin

Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar^2 für einen Rest der Formel (VI) steht,

Ar^3 für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

5

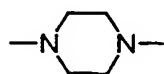
y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

10 $X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

15 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest der Formel



20 stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch Methyl substituiert sein kann,

25

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- stehen,

p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

30

R^9 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

5 R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-O-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-NH-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-NH-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-O-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-NH-(C=O)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-NH-(C=O)- stehen,

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO- C_1 - bis C_4 -Alkyl oder X^4 - R^4 ,

15 X^1 , X^2 , X^3 und X^4 für eine direkte Bindung, -O-, -(N- R^5)-, -C(R^6 R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-N R^5)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen und

20

R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(C=O)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(SO₂)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(SO₂)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO₂)- stehen.

25

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die Farbstoffseitengruppen der Formel (I) enthalten,

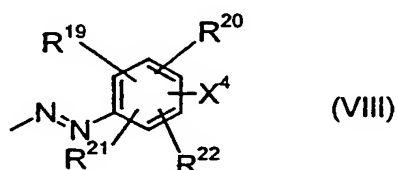
worin

30

- Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht, wobei die beiden Bindungen p-ständig sind,
- 5 Ar² für einen Rest der Formel (VI) steht, wobei die beiden Bindungen p- oder m-ständig sind,
- Ar³ für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht, wobei die beiden Bindungen bei (VII) p-ständig sind,
- 10 y für 1 oder 2 steht,
- z für 0, 1 oder 2 steht und
- 15 X^{2'} und Ar² bzw. X^{3'} und Ar³ unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,
- A für O oder S steht,
- 20 Q¹ und Q² unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(NR⁵-CO)-, oder -O-C₆H₅-COO- stehen,
- T¹ und T² unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen,
- 25 S¹ und S² unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O- oder -NR⁹- stehen,
- p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,
- 30 R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Phenoxy, Phenyl, Acetyl-, Benzoyl-, $\text{CH}_3\text{-(SO}_2\text{)-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-O-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-NH-}$, $\text{CH}_3\text{-NH-(C=O)-}$ oder einen Rest der Formel

5



stehen,

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder $X^4\text{-R}^4$,

10 X^1 , X^2 , X^3 und X^4 für eine direkte Bindung, -O- , $\text{-(N-R}^5\text{)-}$, -(C=O)- , $\text{-(CO-NR}^5\text{)-}$ oder $\text{-(SO}_2\text{)-}$ stehen und

X^2 und X^3 zusätzlich für -(N=N)- stehen können und mindestens eine der Gruppen X^2 oder X^3 für -N=N- steht,

15

R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen und

20 R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für C_1 - bis C_4 -Alkyl-(C=O), C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)- , C_1 - bis C_4 -Alkyl-(SO_2)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO_2)- stehen.

25 Ebenfalls besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polymere eingesetzt, die neben Farbstoffseitengruppen der Formel (I) formanisotrope Seitengruppen der Formel (II) enthalten,

worin

- Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht, wobei die beiden Bindungen p-ständig sind,
- 5 Ar² für einen Rest der Formel (VI) steht, wobei die beiden Bindungen p- oder m-ständig sind,
- Ar³ für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht, wobei die beiden Bindungen bei (VII) p-ständig sind,
- 10 y für 1 oder 2 steht,
- z für 0, 1 oder 2 steht und
- 15 X^{2'} und Ar² bzw. X^{3'} und Ar³ unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,
- A für O oder S steht,
- 20 Q¹ und Q² unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(NR⁵-CO)-, oder -O-C₆H₅-COO- stehen,
- T¹ und T² unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen,
- 25 S¹ und S² unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O- oder -NR⁹- stehen,
- p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,
- 30 R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Phenoxy, Phenyl, Acetyl-, Benzoyl-, $\text{CH}_3\text{-(SO}_2\text{)-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-O-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-NH-}$ oder $\text{CH}_3\text{-NH-(C=O)-}$ stehen,

5

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder $X^4\text{-R}^4$,

$X^{1'}$, $X^{2'}$, $X^{3'}$ und $X^{4'}$ für eine direkte Bindung, -O- , $\text{-(N-R}^5\text{)-}$, -(C=O)- , $\text{-(CO-NR}^5\text{)-}$ oder $\text{-(SO}_2\text{)-}$ stehen,

10

R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$, oder $\text{C}_6\text{- bis C}_{10}\text{-Aryl}$ stehen und

R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl-(C=O)}$, $\text{C}_6\text{- bis C}_{10}\text{-Aryl-(C=O)-}$, $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl-(SO}_2\text{)-}$ oder $\text{C}_6\text{- bis C}_{10}\text{-Aryl-(SO}_2\text{)-}$ stehen.

15

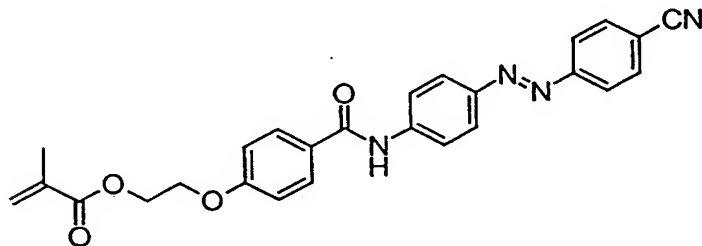
Entsprechend ebenfalls bevorzugt sind die Monomeren der Formeln (Ia) und (IIa), worin die Reste die bevorzugte und besonders bevorzugte Bedeutung der Formeln (I) bzw. (II) besitzen und

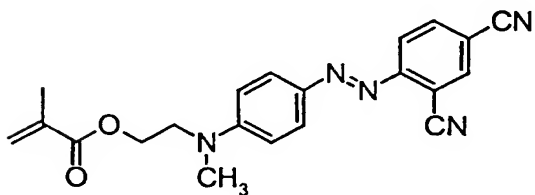
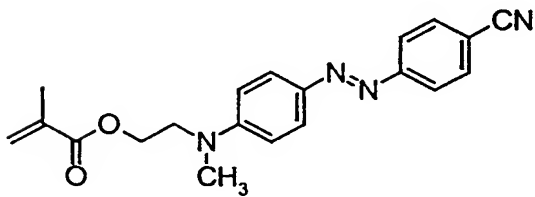
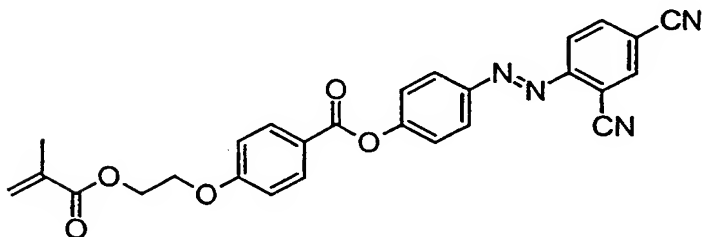
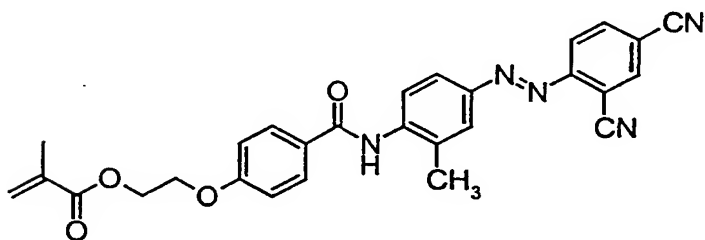
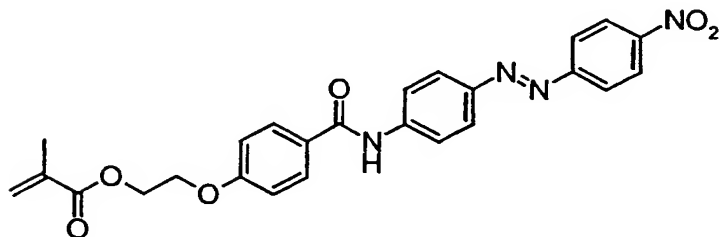
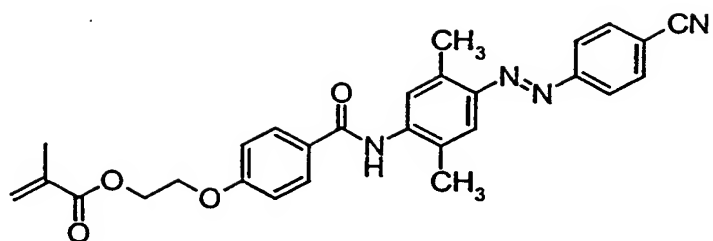
20

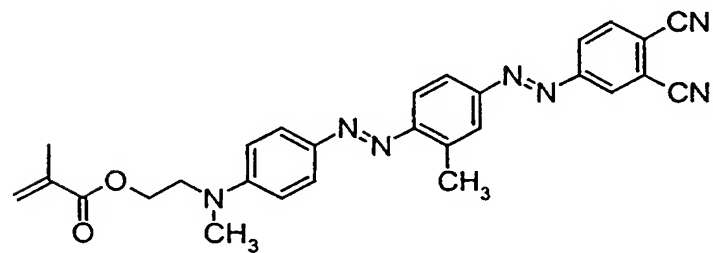
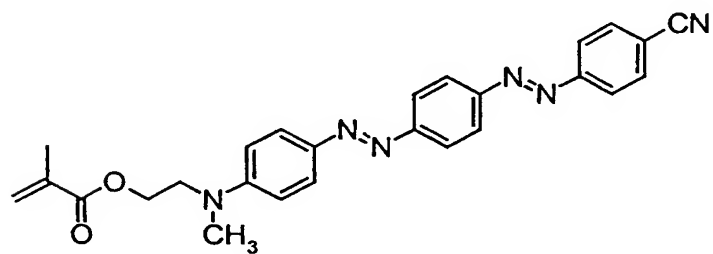
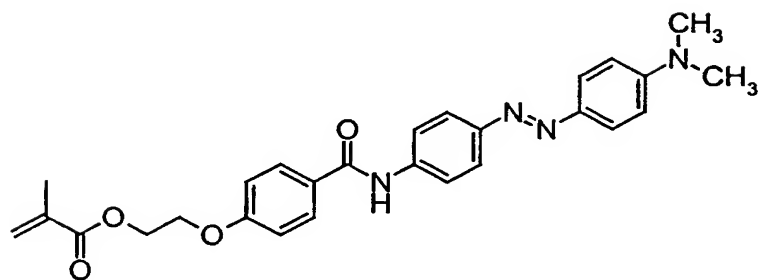
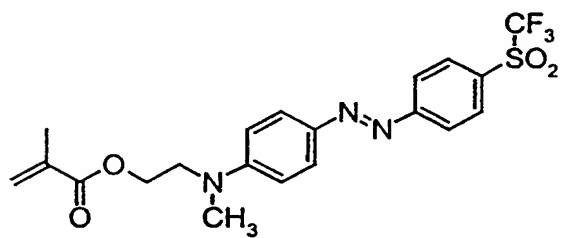
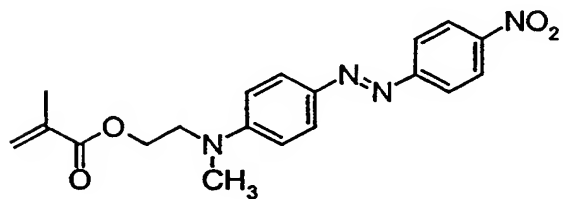
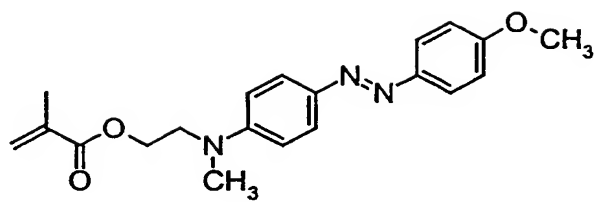
R^1 für Wasserstoff und besonders bevorzugt für Methyl steht.

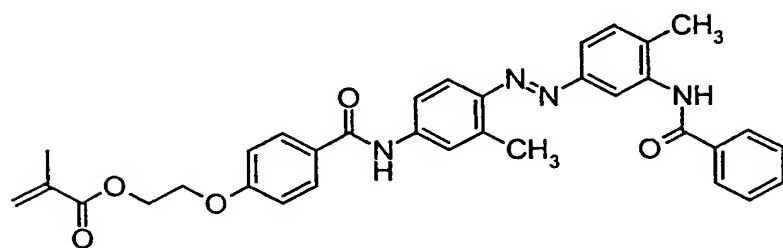
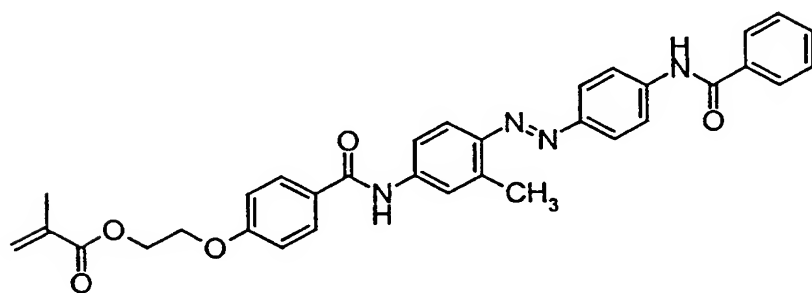
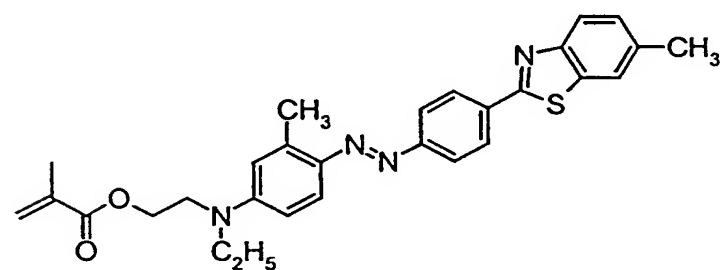
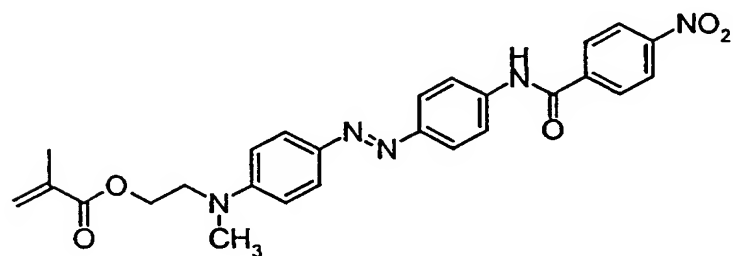
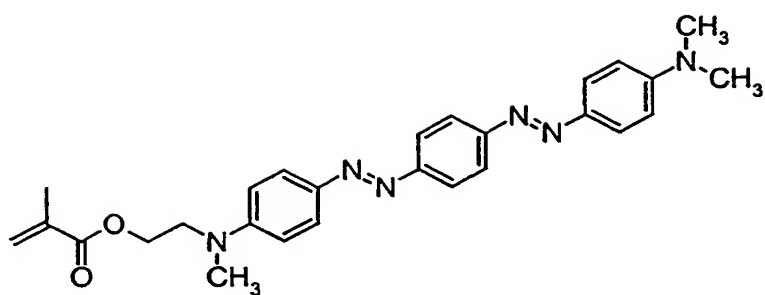
Im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt verwendete Farbstoff-tragende Monomere (Ia) sind:

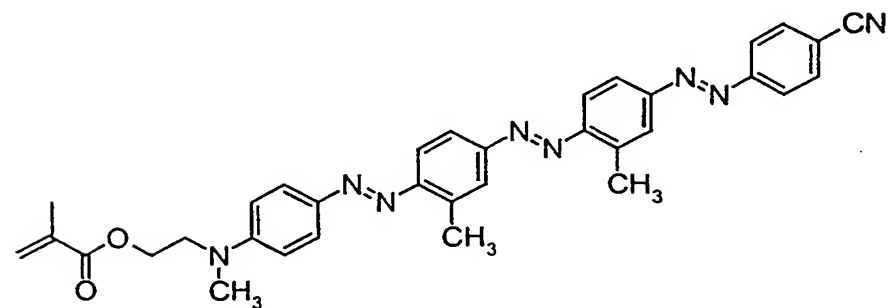
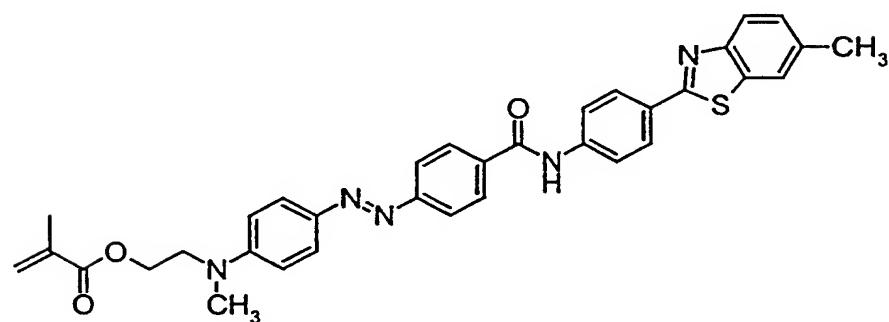
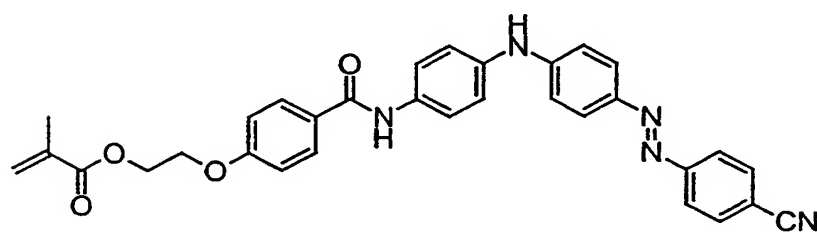
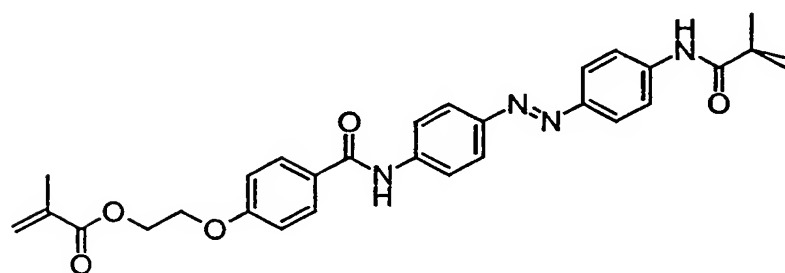
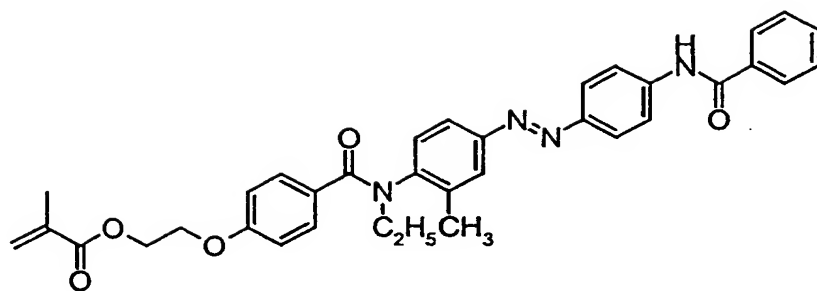
25

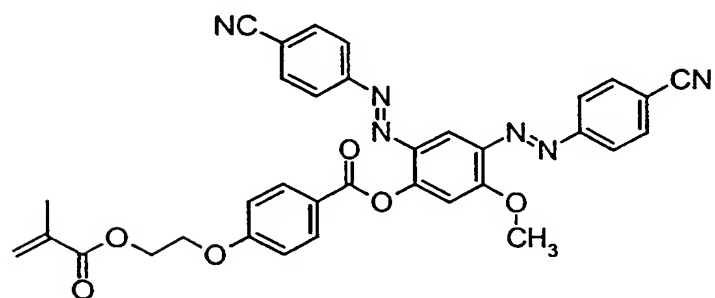
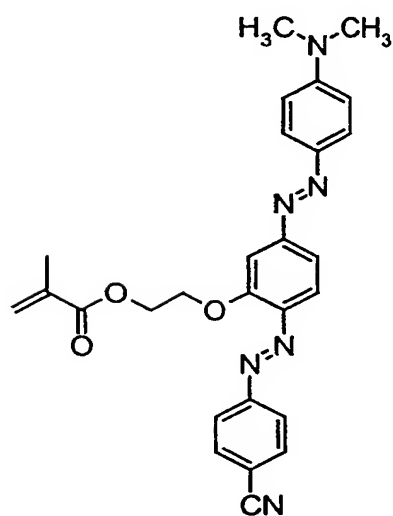
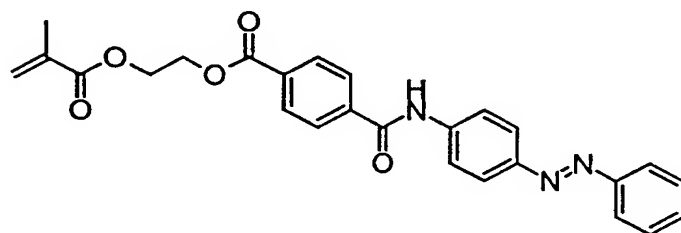
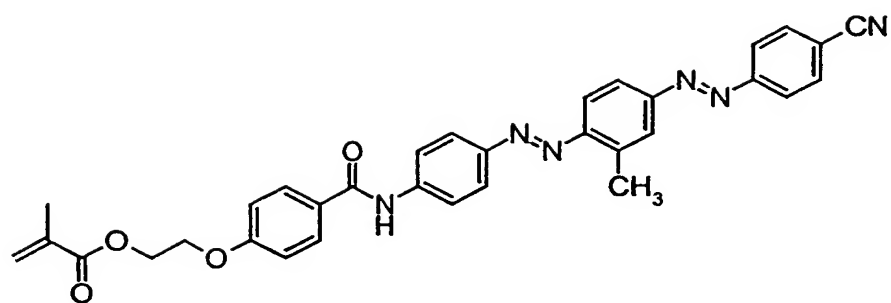


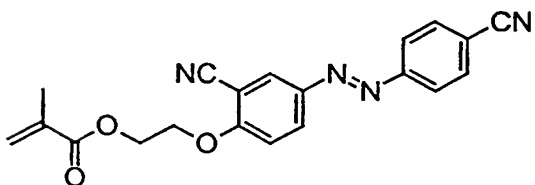
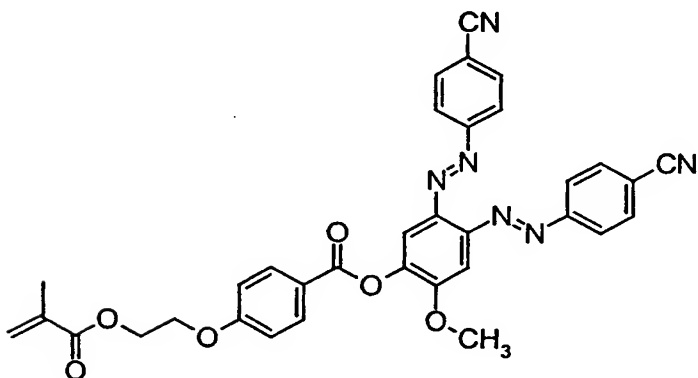
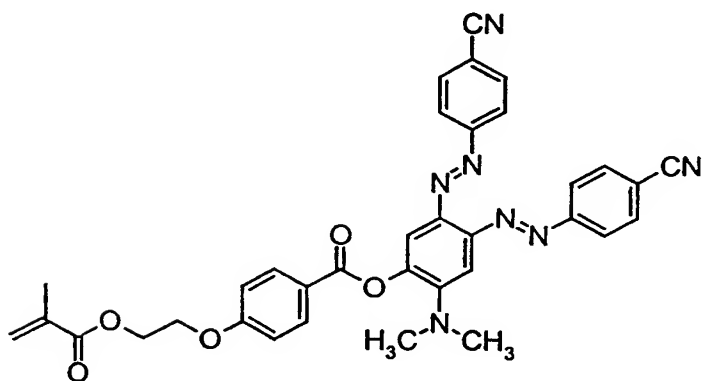
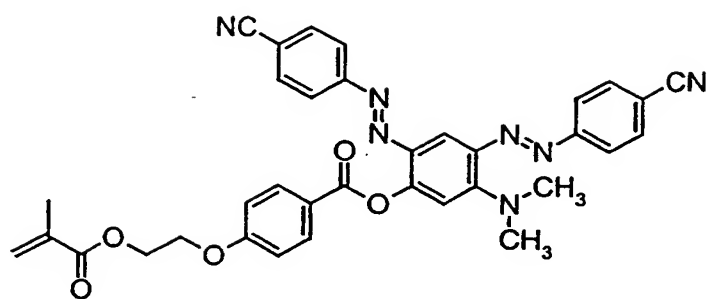


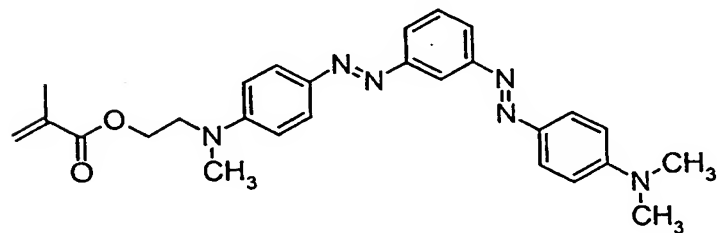
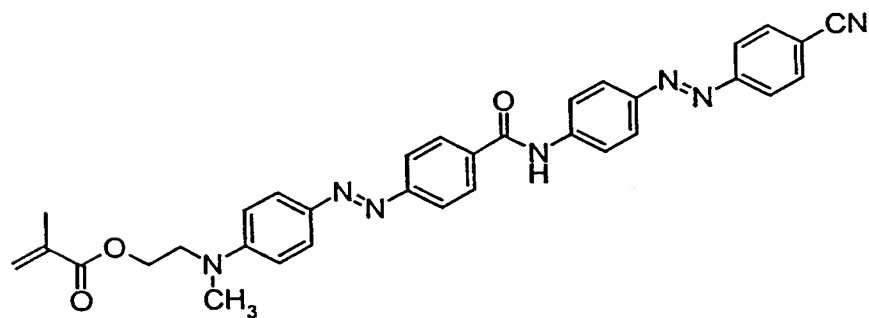
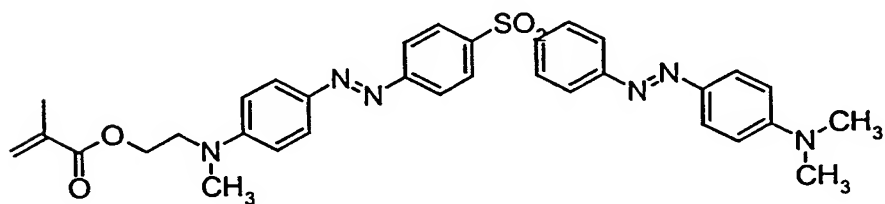
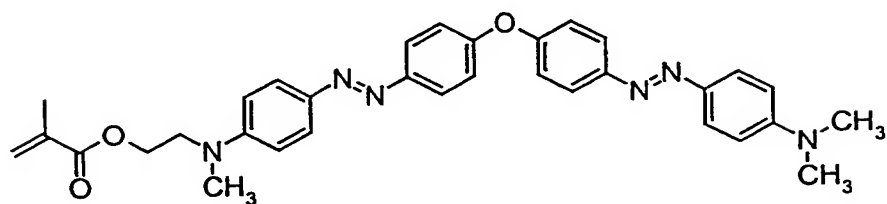
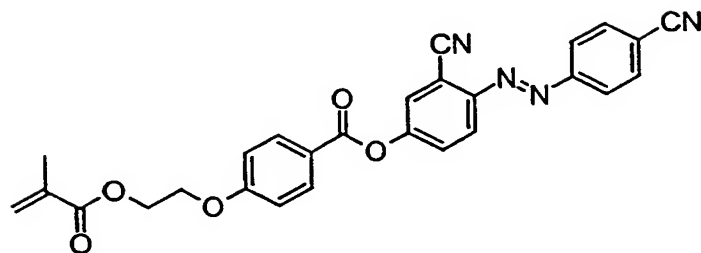
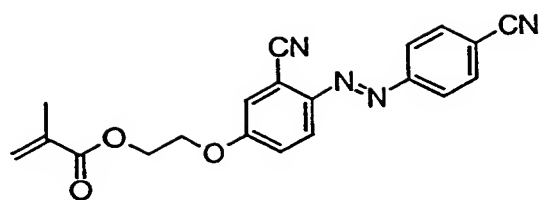


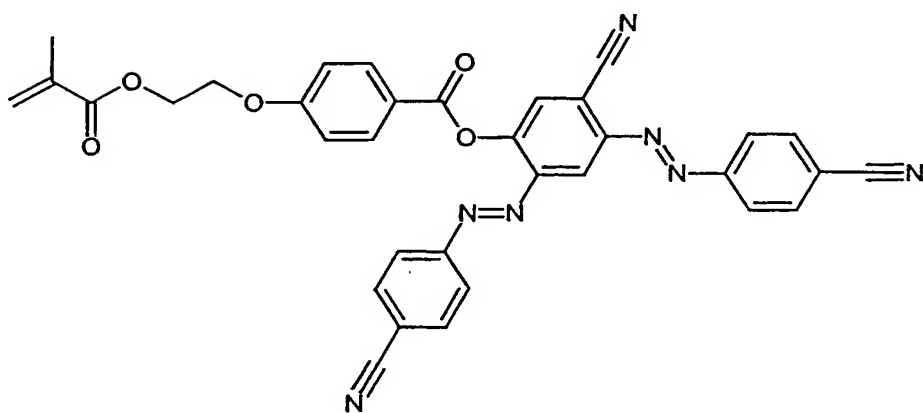
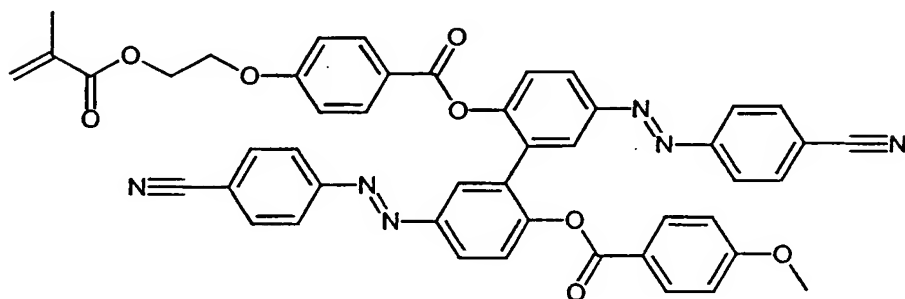
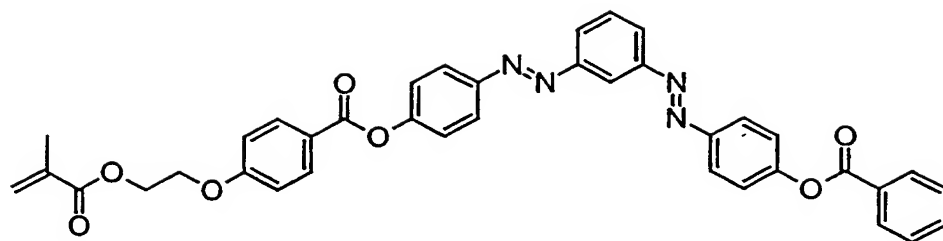


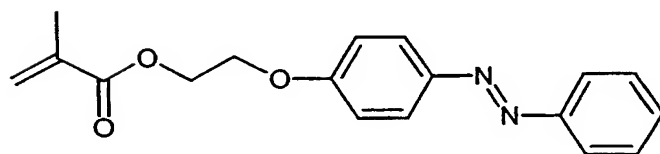
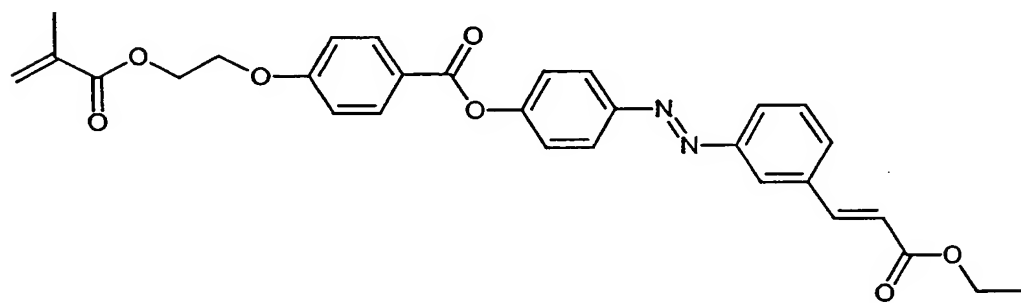
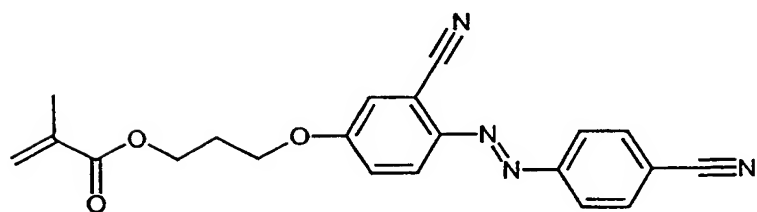
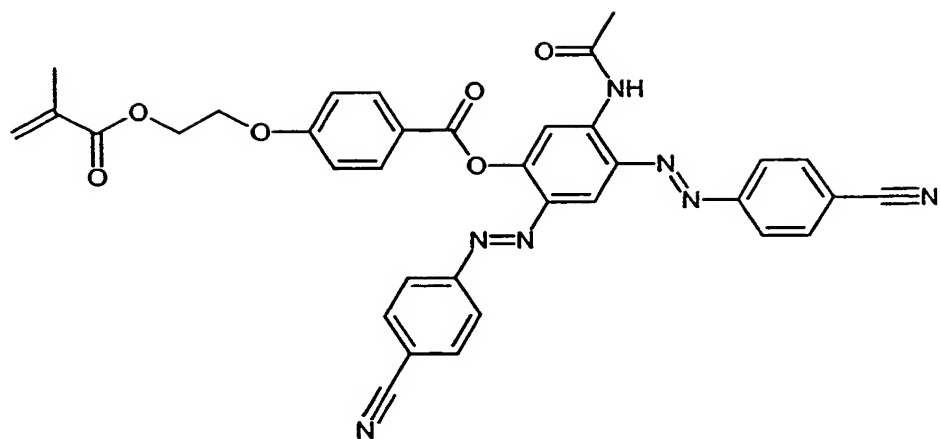




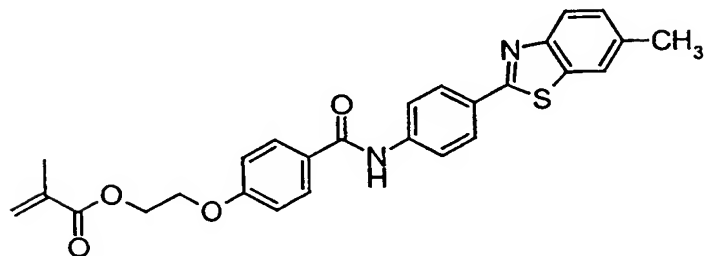
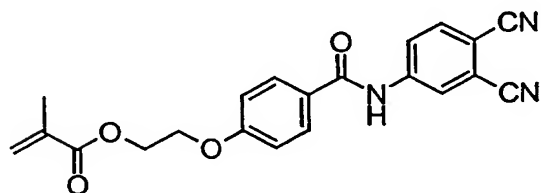
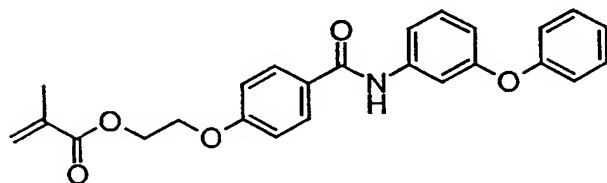
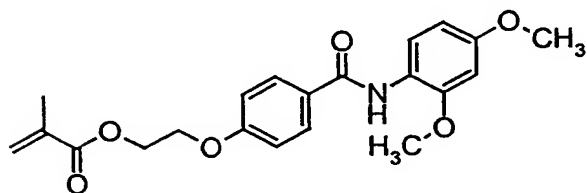
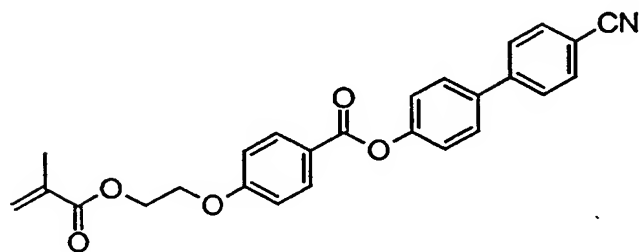
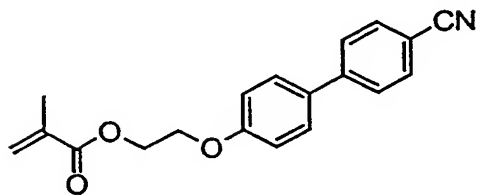


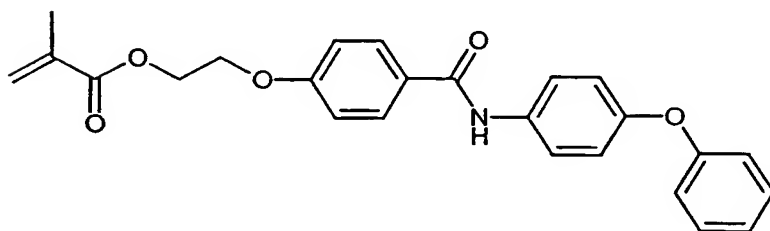
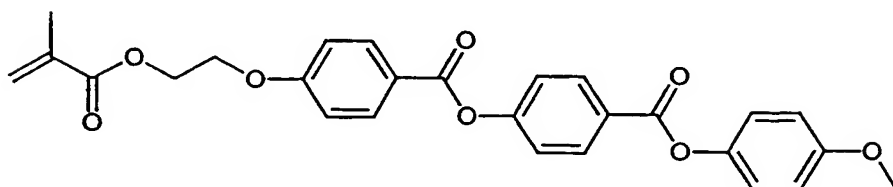
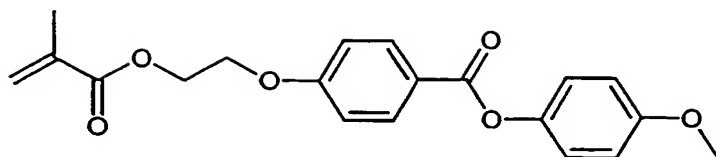




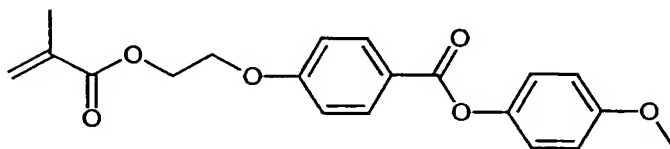
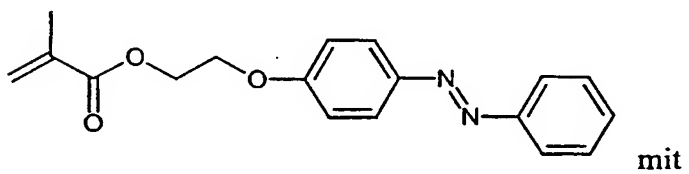


Im Verfahren besonders bevorzugt verwendete formanisotrope Monomere (IIa) sind:

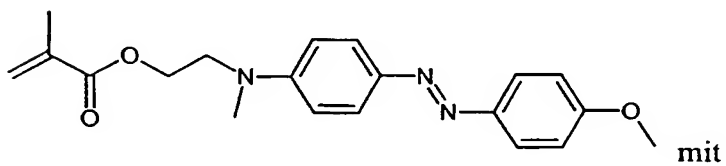


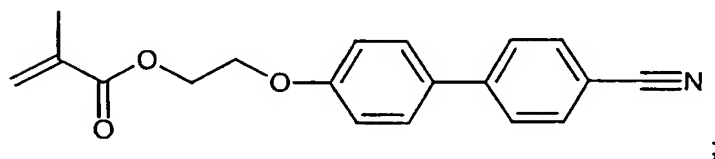
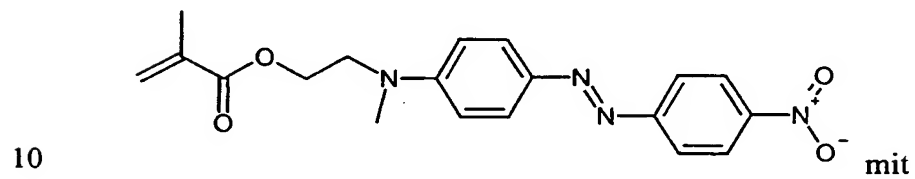
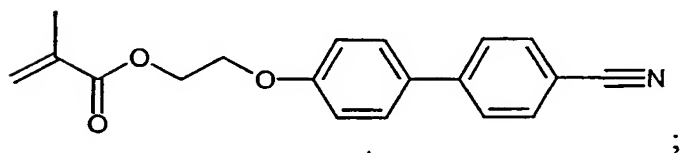
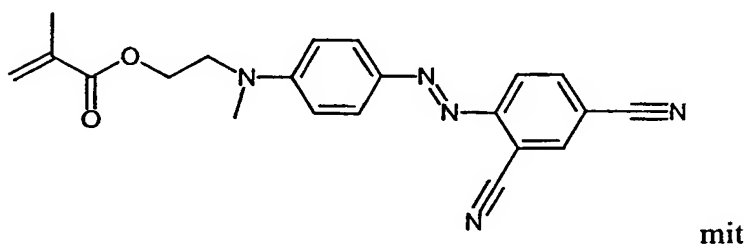
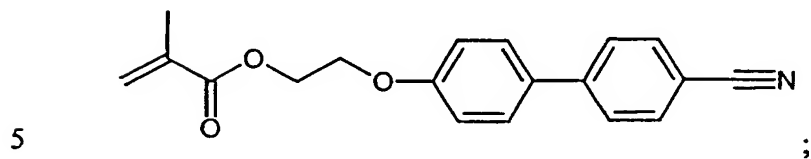
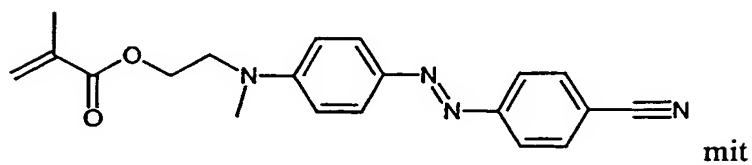
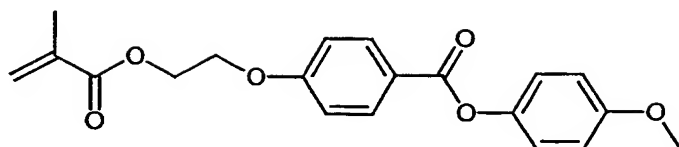


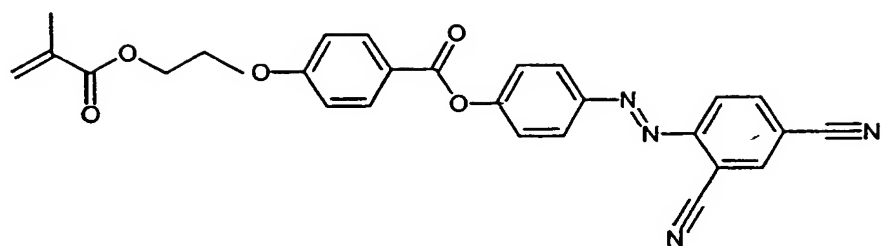
Im Verfahren besonders bevorzugte Kombinationen sind:



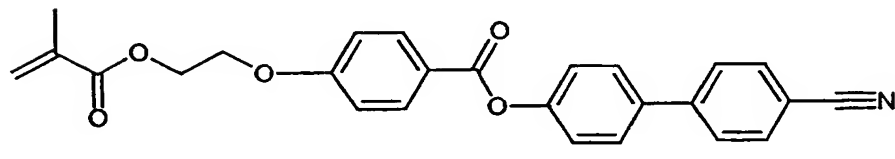
5



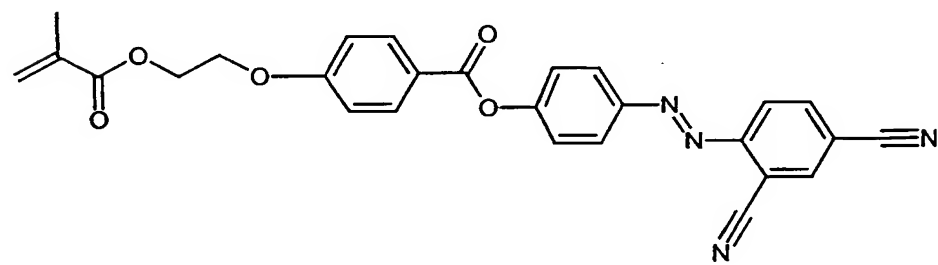




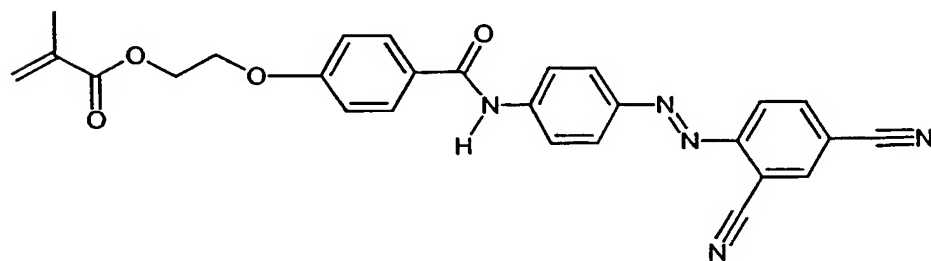
mit



;

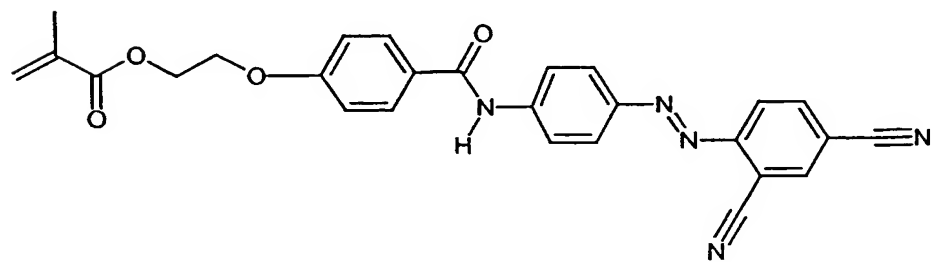


mit

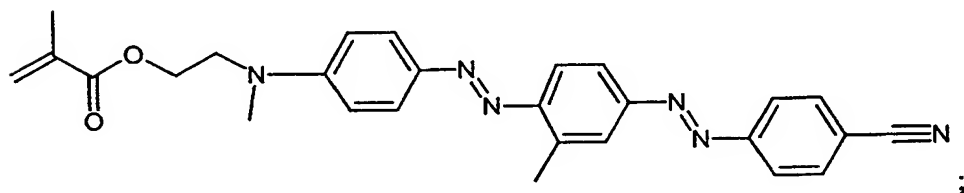
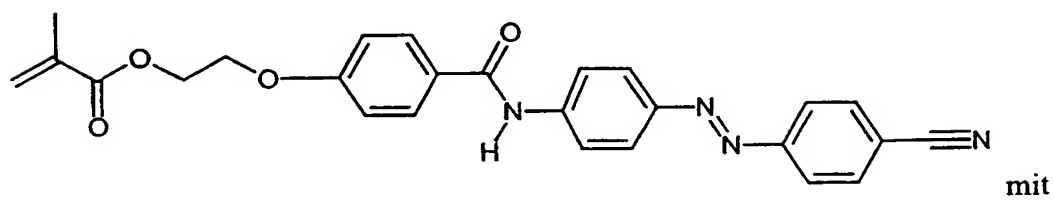
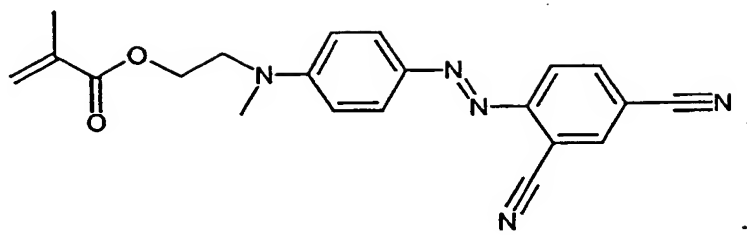


;

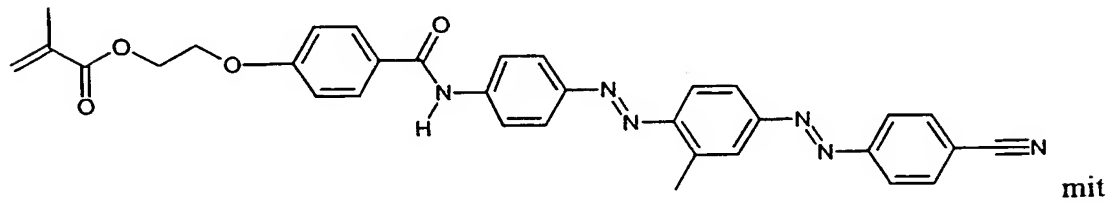
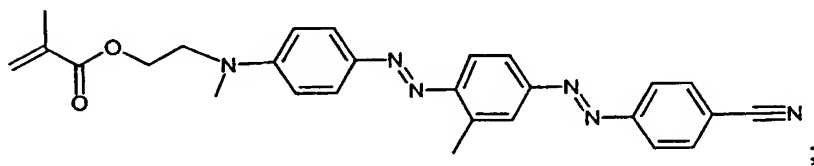
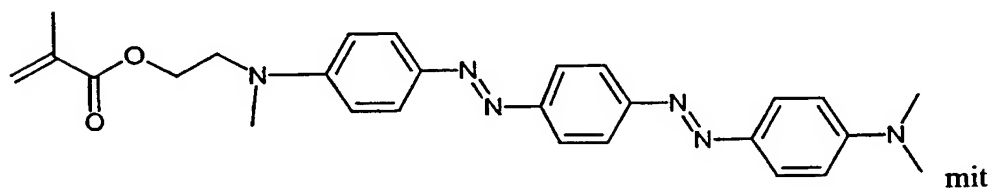
5

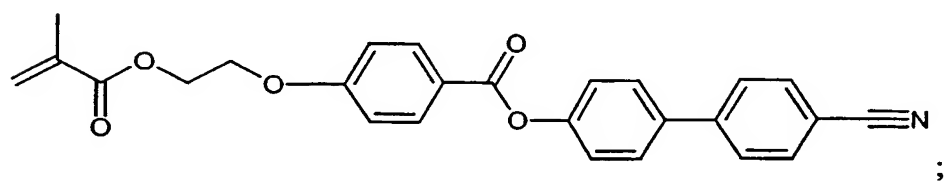
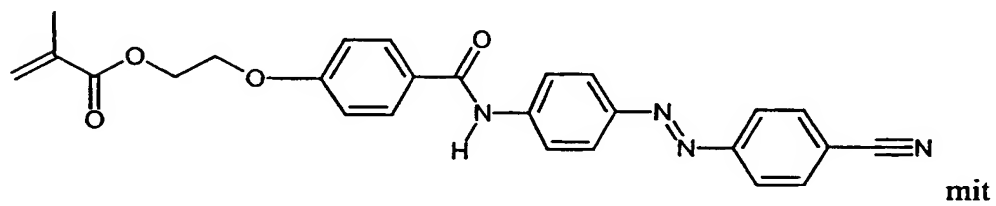
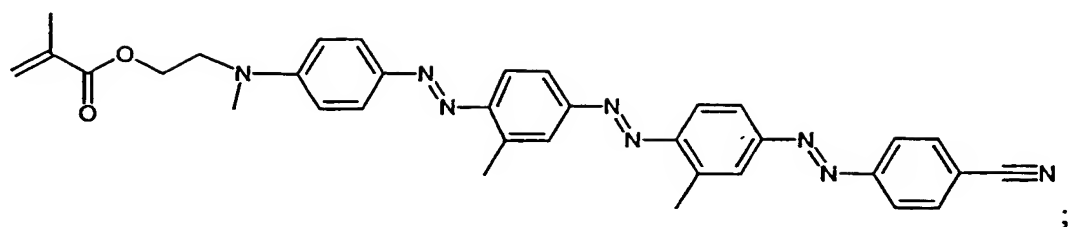


mit

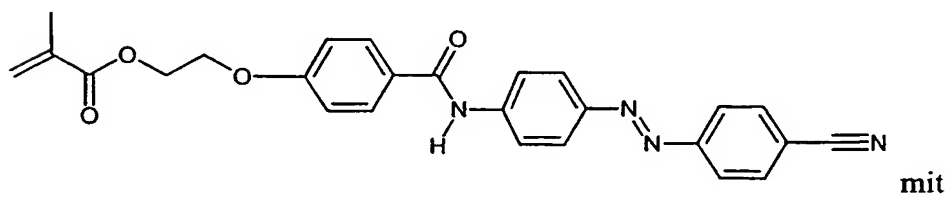
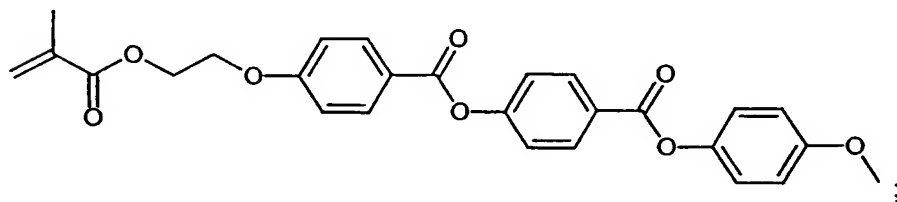
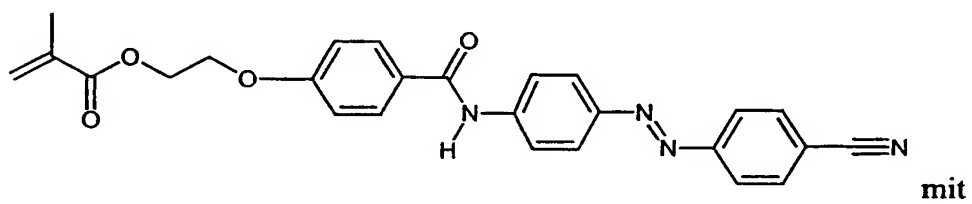


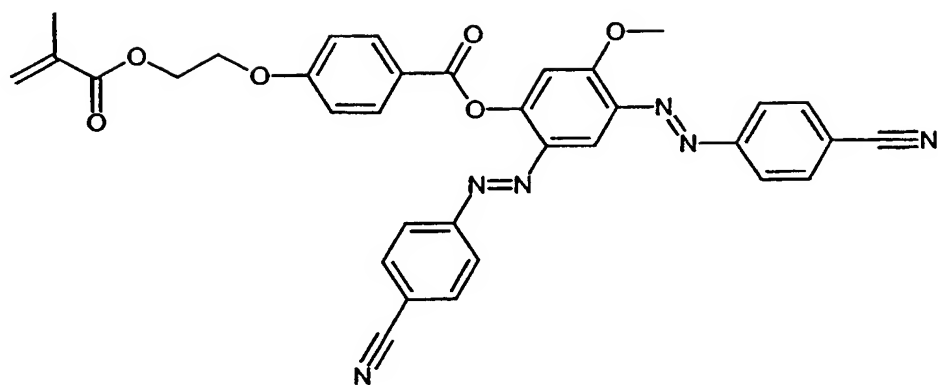
5



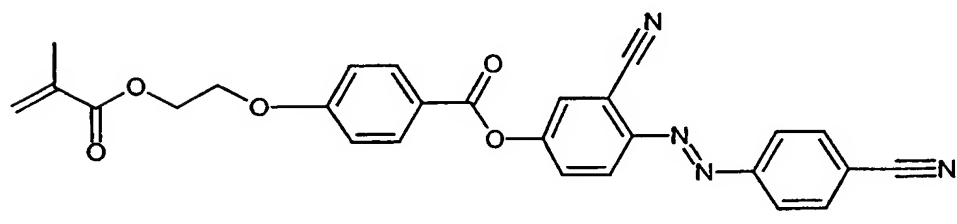


5

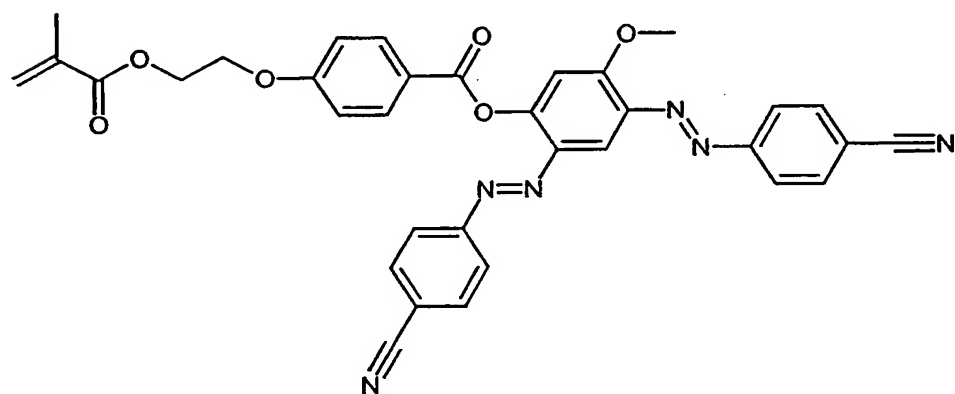




;

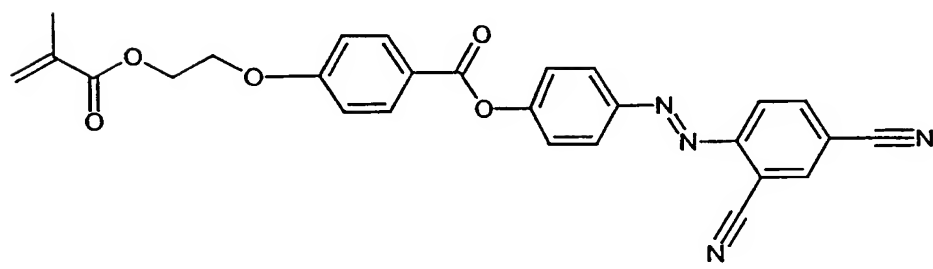


mit

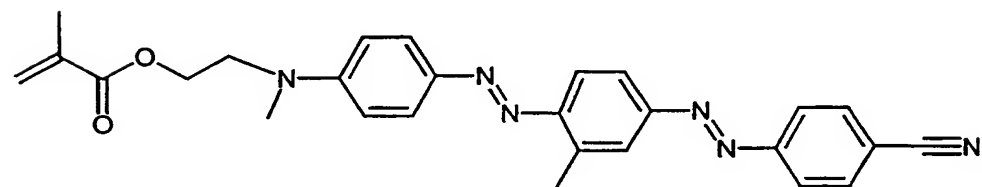
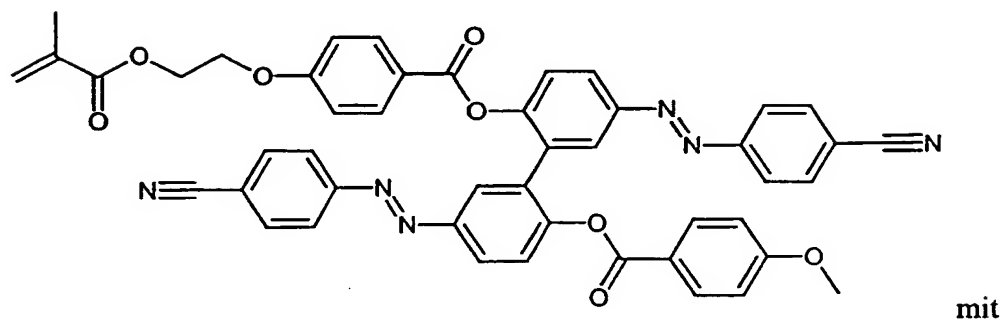
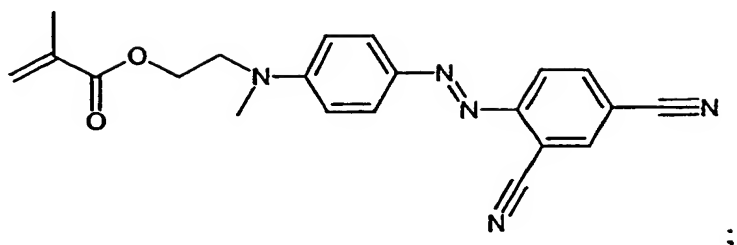


;

5



mit



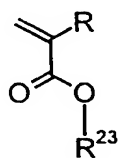
5

Neben diesen funktionalen Bausteinen (Ia) und (IIa) können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Oligo- oder Polymeren auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an Farbstoffbausteinen, dienen. Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere Eigenschaften der Oligo- oder Polymeren verantwortlich sein, z.B. die Glasübergangstemperatur, Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

10

Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomeren Acryl- oder Methacrylsäureester der Formel (IIIa)

15



(IIIa),

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

- 5 R²³ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Polyacrylate und Polymethacrylate enthalten dann vorzugsweise als wiederkehrende Einheiten solche der Formeln (Ia), vorzugsweise solche der Formeln (Ia) und (IIa) oder der Formeln (Ia) und (IIIa) oder solche der Formeln (Ia), (IIa) und (IIIa).

Es können auch mehrere der wiederkehrenden Einheiten der Formel (Ia) und/oder der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (IIa) und/oder (IIIa) vorhanden sein.

15

Das Mengenverhältnis zwischen Ia, IIa und IIIa ist beliebig. Bevorzugt beträgt die Konzentration von Ia je nach Absorptionskoeffizienten von Ia zwischen 0,1 und 100 % bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen Ia und IIa beträgt zwischen 100:0 und 1:99, bevorzugt zwischen 100:0 und 30:70, ganz besonders bevorzugt zwischen 100:0 und 50:50.

20

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymere und Oligomere besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

25

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymere und Oligomere besitzen eine als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

30

Pfropfpolymere werden hergestellt durch radikalische Anbindung von Monomeren (Ia), die die Farbstoffgruppe der Formeln (I) tragen sowie gegebenenfalls zusätzlich von Monomeren (IIa), die die formanisotropen Gruppen der Formel (II) tragen und/oder gegebenenfalls zusätzlich von Monomeren der Formel (IIIa) an oligo- oder polymere Grundsysteme. Solche Grundsysteme können die verschiedenartigsten Polymeren sein, z.B. Polystyrol, Poly(meth)acrylate, Stärke, Cellulose, Peptide. Die radikalische Anbindung kann erfolgen durch Bestrahlung mit Licht oder durch Verwendung von Radikale erzeugenden Reagenzien, z.B. Tert.-butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Azodisobutyronitril, Wasserstoffperoxid/Eisen(II)-salze.

10

Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln I untereinander oder der Formeln Ia und IIa untereinander so eingestellt, dass die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, dass bei Bestrahlung mit Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nicht photochromen Seitengruppen bewirkt wird.

20

Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der Formel Ia oder zwischen denen der Formeln Ia und IIa Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, dass die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel I eine gleichgerichtete - sogenannte kooperative - Umorientierung der anderen Seitengruppen Ia und/oder II bewirkt.

25

Alle in dem erfindungsgemäßen Verfahren beanspruchten Polymere und Monomere sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Weiterhin ist Gegenstand der Anmeldung die Verwendung dieser Stoffe in physikalischen Verfahren. Alle in der Anmeldung genannten Polymere, Oligomere und Monomere und deren Verwendung für DVD-

30

Speicher, gegebenenfalls mit Doppelbrechung als Meßsignal sind ebenfalls Gegenstand der Anmeldung.

5 In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden (Δn bis 0.4). Als optisch isotrop werden Polymerproben verstanden, die nicht optisch trüb sind, d.h. die bei Lichtstreuexperimenten mit Licht einer Wellenlänge im Bereich zwischen 380 und 820 nm keine merkliche Lichtstreuung aufweisen.

10 Hierunter wird verstanden, daß das Verhältnis zwischen der Summe der gestreuten Lichtintensität und der einfallenden Lichtintensität kleiner als 10^{-3} , bevorzugt kleiner 10^{-4} , besonders bevorzugt kleiner 10^{-5} und ganz besonders bevorzugt kleiner 10^{-6} ist.

15 Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Polymeren oder Oligomeren Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften moduliert.

20 Als Licht wird polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande, vorzugsweise im Bereich der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande der wiederkehrenden Einheiten der Formel Ia liegt.

25 Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DE-A 276 297, DE-A 3 808 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987).

30 Die Herstellung von Filmen, Folien, Platten und Quadern gelingt, ohne dass aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoaten, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten

bringen oder einfach als selbsttragendes Material durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme, Folien, Platten und Quader lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von $>100 \text{ K/min}$, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssigkristallinen Polymeren oder Oligomeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

Als Substratmaterialien sind optisch transparente Materialien geeignet, z.B. Glas oder Thermoplasten, bevorzugt Polycarbonat. Wird die Information nicht durch das Substrat, sondern durch die Schutzschicht eingeschrieben und ausgelesen, so muß das Substratmaterial nicht mehr die Forderung nach optischer Transparenz erfüllen.

Es kann auch zweckmäßig sein, die Abdeckschicht, die den lichtaktiven Polymerfilm gegen mechanische Beschädigungen schützt, in ihrer Massendichte fein an die Massendichte dieses Polymerfilms anzupassen, bevorzugt auf einen verbleibenden Unterschied von weniger als $0,5 \text{ g/cm}^3$, besonders bevorzugt auf weniger als $0,1 \text{ g/cm}^3$ und ganz besonders bevorzugt auf weniger als $0,05 \text{ g/cm}^3$. Wenn nämlich das Fließverhalten der Abdeckschicht geeignet optimiert ist, folgt diese Schicht der beim Einschreiben erzwungenen Topographieänderung der Grenzfläche zwischen Speichermedium und Abdeckschicht vollständig und es entstehen keinerlei Hohlräume im Interface. Dann aber existiert nach dem Einschreiben keinerlei rücktreibende Kraft, durch die die eingeschriebene Grenzflächen-Topographie wieder eingeebnet oder in anderer Weise verändert würde. Mit anderen Worten, die als Grenzflächen-Topographie eingeschriebene Information ist extrem lagerungsstabil.

Als optisches Meßsystem zum Auslesen der in das Speichermedium eingeschriebenen topographischen Information ist im Grundsatz jedes optische Abbildungssystem geeignet, dessen Bildhelligkeit stark von der Höhenkoordinate und/oder der lokalen Orientierung des abgebildeten Grenzflächenelementes abhängt. Z.B. können Messmethoden zum Einsatz gelangen, wie sie in optischen Profilometern z.B. der Fa. Rodenstock oder in konfokalen Laserscanning-Mikroskopen z.B. der Fa. Leica

Mikrosysteme zu finden sind, wobei bei letzteren natürlich alle Bauelemente, die zum Scannen des Laserstrahls nötig sind, entfallen können.

5 Der Kontrastmechanismus kann sowohl auf dem Prinzip der Interferenz beruhen, zwischen Strahlungsanteilen die aus unterschiedlich tief liegenden Teilen des erfassten Probenflecks herrühren, als auch auf primär geometrisch-optischen Effekten, z.B. dem Neigungskontrast: Die stark gegenüber der Horizontalen geneigten Oberflächenanteile des erfassten Probenflecks lenken die reflektierte Strahlung in Raumwinkelbereiche, die von der Messoptik nicht mehr erfasst werden, und das Reflexionsbild
10 der oberflächemodifizierten Probenstelle wird dunkel.

Die Medien, die dem beschriebenen Speicherverfahren unterzogen werden können, sind aus mindestens einem Substratmaterial (aus Kunststoffen, z.B. Polycarbonat, PMMA, cyclische Polyolefine, Polycarbonat-Copolymeren) etc. und mindestens
15 einer funktionellen Deckschicht der beschriebenen funktionellen Speicherschicht aufgebaut. Zudem können sich zwischen den Substratschichten und den Funktionsschichten, sowie auf der Funktionsschicht noch zusätzliche nichtmetallische Zwischen-/Deckschichten befinden.

20 Es ist bereits in der Literatur beschrieben, dass es bei der Materialklasse der photoadressierbaren Polymere, zu denen auch die weiter oben beschriebenen Polymere gezählt werden können, beim Schreiben von holographischen Gittern Oberflächen-
gitter erzeugt werden können (C.Barret. P. Rochon and A. Natansohn. *J. Chem. Phys.* 109 (4), 1505 (1998), D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L.Li and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* 66 (10), 1166 (1995), N. Holme, L. Nikolova, P.S. Ramanujam and S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1518 (1997)): Bei der Überlagerung zweier linear polarisierter
25 Laserstrahlen resultiert ein Interferenzmuster. Befindet sich eine Probe an Stelle dieses Interferenzmusters, so können Polymere gefunden werden, die diesem Lichtmuster mit einer Modifikation der Oberfläche folgen.

Es muß als ausgesprochen überraschend bezeichnet werden, dass es gelingt, allein durch lokale Bestrahlung mit einem einzelnen stark fokussiertem Licht, der scannend über die Oberfläche geführt wird, die Oberflächentopographie lokal so stark zu verändern, dass sie danach mit einem optischen Meßsystem sicher ausgelesen werden
5 kann, ohne dass die Funktionsschicht dabei zerstört wurde. Derartig hohe Kontraste waren bisher nur z.B. durch Laserablation bzw. durch Verdampfen von beispielsweise Farbstoffschichten in CD-R Anwendungen möglich.

Ausschlaggebend für die Funktionsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens sind
10 lichtinduzierte Reorientierungen der an das Polymerrückgrat befestigten Seitenketten. Bei Absorption der einfallenden Lichtquanten kommt es zu Konfigurationsänderungen der beteiligten und benachbarten Moleküle (Trans-Cis-Trans-Isomerisierungszyklen der Azofarbstoffe, kooperative Mitbewegung der angrenzenden mesogenen Gruppen). Die einfallende Lichtenergie wird also zu einem großen Teil dazu
15 verwendet, dass die Moleküle sich in einer neuen Konfigurationslage einfinden. Die zudem während der Absorption freiwerdende Wärme scheint den Umlagerungseffekt zu unterstützen. Dadurch entstehen je nach Führung der Bestrahlung „wurst“ oder „kugelartige“ Aufwölbungen, die bei optimierter optischer Abtastung einen deutlichen neigungsbedingten lokalen Signalabfall erzeugen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Einschreiben digitaler Informationen z.B. auf CD-R-ähnliche Kunststoffscheiben mit ähnlichen Schreibgeschwindigkeiten und Speicherdichten wie bei der CD-R, aber mit dem Vorteil der gesicherten Langzeitstabilität, da die Lesbarkeit der eingeschriebenen Information nur durch eine
25 äußere Beschädigung der Speicherplatte beeinträchtigt werden kann. Eine Veränderung der eingeschriebenen Strukturierung in der Oberflächentopographie ist nur durch Erwärmen dieser Schicht bis in die Nähe ihrer Glasatemperatur möglich. Durch die Polymerarchitektur liegt die Glasatemperatur deutlich über 100°C, vorzugsweise über 150°C, so dass durch sachgemäße Lagerung der Speicherplatte ein thermisches
30 Löschen vermieden werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der gegenüber den bisher kommerziell genutzten Verfahren deutlich verbesserte Signalhub beim optischen Auslesen der Information. Wie bereits weiter oben beschrieben, ist der Signalhub so groß, dass beispielsweise der Verwendung eines konfokalem Ausleseverfahrens auf
5 eine zusätzliche Reflexionsschicht verzichtet werden kann.

Die Erfindung beschreibt dementsprechend ein Speicherverfahren, bei dem ein Speichermedium, bestehend aus mindestens einer Substratschicht und mindestens einer Aufzeichnungsschicht durch einen fokussierten Laserstrahl, der beispielsweise im
10 Dauerstrich-, oder Pulsbetrieb scannend über die Probenoberfläche geführt werden kann und der je nach Schichtaufbau bei Mehrfachschichten auf die jeweilige Funktionsschicht fokussiert werden kann, zur Speicherung von digitaler binärer, oder nichtbinärer Information unterzogen werden kann. Alternativ kann auf das Scannen des Lasers verzichtet werden, falls auf eine andere Weise für eine Relativbewegung
15 zwischen Medium und Laserspot, beispielsweise durch ein Rotieren des Mediums, gesorgt wird.

Die Schichtdicke der Funktionsschicht liegt je nach der spezifischen Absorption (Extinktion pro Schichtdicke) der Schicht in einem Bereich zwischen 0,05 und
20 100 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 10 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 2 μm . Die Schichtdicke kann entweder aus der in einem vorausgegangenen Messvorgang bestimmten spezifischen Absorption und der Extinktion der Funktionsschicht oder mechanisch (durch Beschädigung der Schicht und Abtasten mit einem Profilometer, z.B. Firma Tencor) bestimmt werden.

25

Die Schichtdicke der mindestens einen Schutzschicht liegt in einem Bereich zwischen 0,1 und 1000 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 100 und äußerst bevorzugt zwischen 0,5 und 10 μm .

30

Bei der Wellenlänge des Lasers, der zum Einschreiben der Oberflächentopographie verwendet wird, befindet sich die optische Dichte der Funktionsschicht in einem

Bereich zwischen 0,3 und 20, bevorzugt zwischen 0,5 und 10, besonders bevorzugt zwischen 0,7 und 8 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 5.

5 Die Intensität des Lasers, der zum Schreiben verwendet wird, liegt im Bereich der Leistungen kommerzieller Laserdioden: Es werden Intensitäten zwischen 150 μ W und 100 mW, bevorzugt zwischen 500 μ W und 50 mW, besonders bevorzugt zwischen 750 μ W und 30 mW und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 mW und 20 mW, verwendet. Wird der gleiche Laser auch zum Lesen eingesetzt, so muß
10 dessen Intensität geringer sein, als die Intensität beim Schreiben, bevorzugt um einen Faktor 10, besonders bevorzugt um einen Faktor 100 und ganz besonders bevorzugt um einen Faktor 1000.

15 Wird zum Lesen der Information ein Laser gewählt, dessen Wellenlänge nicht im Absorptionsbereich der Farbstoffe der Polymere liegt, so kann die Leistungsdichte des Lesestrahls sogar höher sein als die des Schreiblasers. Da die maximal zulässige Lesegeschwindigkeit bei den aktuell kommerziellen Systemen bereits durch das Quantenrauschen des Messsignals begrenzt ist, bedeutet dies, dass man bei dem erfindungsgemäßen System die Lesegeschwindigkeit durch den Einsatz eines leistungsstarken Leselasers deutlich erhöhen kann.

20 Je nach Wellenlänge des verwendeten Lasers erfolgt die Fokussierung des Laserstrahls durch kommerzielle bzw. speziell optimierte Linsensysteme und Objektive. Die Ausdehnung des Laserstrahls (volle Halbwertsbreite) liegt in einem Bereich zwischen 300 nm und 8 μ m, bevorzugt zwischen 300 nm und 950 nm, besonders
25 bevorzugt zwischen 350 nm und 800 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 380 nm und 650 nm.

30 Ferner ist dieser Effekt auch im optischen Nahfeld zu realisieren. In diesem Fall beträgt die Ausdehnung kleiner als 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner 10 nm.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Änderung der Oberflächentopographie der lichtaktiven Schicht des Speichermediums eine Vertiefung von mindestens 10 nm, besonders bevorzugt von mindestens 50 nm und ganz besonders bevorzugt von mindestens 100 nm bevorzugt.

5

Die im Verfahren erzeugte Vertiefung im Speichermedium weist eine an der ursprünglichen Oberfläche gemessene Breite in einer Richtung von weniger als 10 Mikrometer, bevorzugt von weniger als 5 Mikrometer und ganz besonders bevorzugt von weniger als 1 Mikrometer auf.

10

Im bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Signalhub im Speichermedium von mindestens Carrier/noise = 20 dB, besonders bevorzugt von mindestens 40 dB und ganz besonders bevorzugt von mindestens 60 dB eingeschrieben.

15

Carrier Noise ratio ist wie folgt definiert: $C/N = 20 \log (I_{\text{Signal}}/I_{\text{Rauschen}})$, wobei I_{Signal} = gemessenes Detektionssignal und I_{Rauschen} = Rauschlevel bedeutet.

20

Die Führung des fokussierten Laserstrahls geschieht beispielsweise durch Ablenkung des Laserstrahls durch einen Spiegel mit kontrollierbarer und steuerbarer Winkelstellung (Scanoptik) oder durch die Drehung des Substrates unter dem fokussierten Laserspot. Die Relativgeschwindigkeit zwischen Medium und Laserspot liegt in einem Bereich zwischen 0,01 m/s und 600 m/s, bevorzugt zwischen 0,2 m/s und 100 m/s, besonders bevorzugt zwischen 0,5 m/s und 75 m/s und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 m/s und 60 m/s.

25

Zur Detektion der lichtinduzierten Oberflächenmodifikation kann beispielsweise der identische Aufbau herangezogen werden, der auch zum Schreiben verwendet wurde. Hierzu kann beispielsweise die Leistungsdichte des Schreiblasers reduziert werden. Alternativ kann beispielsweise auch eine andere Laserquelle verwendet werden, bevorzugt Laser, die langwelliger emittieren als die Schreiblaser. Bevorzugt sind hier

30

Lesewellenlängen zu nennen, die mindestens 20 nm, besonders bevorzugt 50 nm und ganz besonders bevorzugt größer als 100 nm sind als die Schreibwellenlängen.

5 An flächenhaften Gebilden können in einem geeigneten Recorder-Aufbau dynamische Belichtungsexperimente durchgeführt werden. Dabei werden Lichtimpulse eines auf die Aufzeichnungsschicht fokussierten Lasers (des sog. Schreiblasers) verwendet, um lokal auf einer Kreis-, oder Spiralspur Informationen einzuschreiben. Die Wellenlänge des Schreiblasers liegt im Absorptionsbereich der Farbstoffmoleküle des Aufzeichnungsmaterials, bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 380$ nm und $\lambda =$
10 820 nm, besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 780$ nm und ganz besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 660$ nm.

Das mit dem Aufzeichnungsmaterial beschichtete Substrat dreht sich mit 60 bis
15 60000 U min⁻¹, bevorzugt mit 100 bis 10000 U min⁻¹, besonders bevorzugt zwischen 200 und 1000 U min⁻¹. Bei einer Pulsdauer des Schreiblasers von 4 ns bis 10 μ s, bevorzugt von 10 ns bis 1 μ s werden die Pulse in räumlichen Abständen von 0,3 bis 50 μ m, bevorzugt von 0,3 bis 10 μ m auf die Aufzeichnungsschicht gesetzt.

20 Die Ausgangsleistung des modulierbaren Schreiblasers liegt im Bereich von 0,15 bis 100 mW, bevorzugt zwischen 0.5 und 50 mW, besonders bevorzugt zwischen 0.75 und 30 mW und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 mW und 20 mW. Der Schreibstrahl wird auf die Aufzeichnungsschicht fokussiert, die aus der Lösung auf ein verspiegeltes Substrat aufgebracht wurde. Der Fokus-Durchmesser beträgt 0,30
25 bis 8 μ m, bevorzugt 0,30 bis 0.95 μ m, besonders bevorzugt 350 nm bis 800 nm und ganz besonders bevorzugt 380 nm bis 650 nm. Im Nahfeld ist der Fokus kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 10 nm. Im Lichtfokus werden Leistungsdichten bis zu 100 MW/cm² erreicht. Die Energiedichte eines Pulses liegt im Bereich von 1 mJ/cm² bis 100 J/cm². Die Polarisation des
30 Schreiblasers wird durch übliche Polarisations-elemente (Quarzoptik, LC-Elemente) vorgegeben und ist i.a. linear oder zirkular polarisiert, bevorzugt linear polarisiert.

Ein geeigneter Modulator setzt eine computergenerierte Spannungspulsfolge in ein Intensitätsmuster um, das die im Aufzeichnungsfilm vorhandene Anisotropie lokal in Stufen ändert.

- 5 Es wurde experimentell beobachtet, dass die Lichtpulse des Schreiblasers energieabhängig unterschiedliche Wirkungen auf die Polymerschicht haben:
1. Für kleine Pulsenergien werden durch die Lichtpulse Änderungen in der Höhe der Doppelbrechung des Aufzeichnungsmaterials induziert, wie bereits in
10 Le A 31 135 beschrieben. Diese Änderungen in der molekularen Orientierungsverteilung sind photonisch und/oder thermisch induziert.
 2. Mit steigender Pulsenergie wurde festgestellt, dass das Licht des Schreiblasers eine zweite Wirkung auf die Aufzeichnungsschicht hat: Überraschen-
15 derweise kommt es zu einer Modifikation der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials. Der Laserpuls generiert eine kraterartige Form mit einer zentralen Vertiefung und Randaufhäufungen. Diese Oberflächenstruktur hat maximale laterale Ausdehnungen, die den Fokusedurchmesser um 10 bis 30 % über-
20 treffen. Die Profiltiefe nimmt mit der Pulsenergie zu und kann bis nahe an die Schichtdicke heranreichen, typischerweise bis zu 60 % bis 80 % der Schichtdicke.

Die Schwelle für die Energiedichte eines Lichtpulses, bei der die in Punkt 2 beschriebenen Oberflächeneffekte die typische Rauigkeit einer Oberfläche der Auf-
25 zeichnungsschicht von 2 bis 6 nm übersteigen, liegt zwischen 10 mJ/cm^2 und 100 J/cm^2 , bevorzugt zwischen 20 mJ/cm^2 und 10 J/cm^2 , und besonders bevorzugt zwischen 50 mJ/cm^2 und 1 J/cm^2 .

Als Aufzeichnungsmedium wird ein Schichtaufbau verwendet, der aus mindestens
30 einer Substratschicht und mindestens einer Aufzeichnungsschicht besteht.

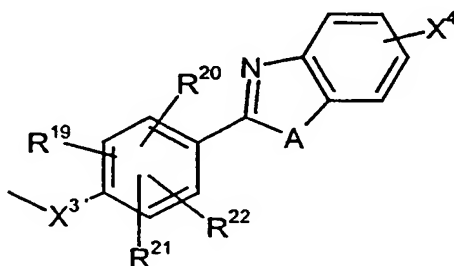
Die Präparation der Speichermedien erfolgt beispielsweise durch Spincoating einer Lösung des Polymers auf ein Substratmaterial. Hierzu werden übliche Lösungsmittel, wie THF, DMF herangezogen.

- 5 Die Erfindung beschreibt auch einen Einsatz derartig behandelter flächenhafter Gebilde im Bereich der optischen Bauelemente, beispielsweise als diffraktive Elemente.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren bevorzugt, die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

worin

15 $-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel



steht,

20 $X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$ steht

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

25

Bevorzugt stehen

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

X^4 für Wasserstoff oder Methyl,

5 A für S,

R^{19} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy

10 und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen.

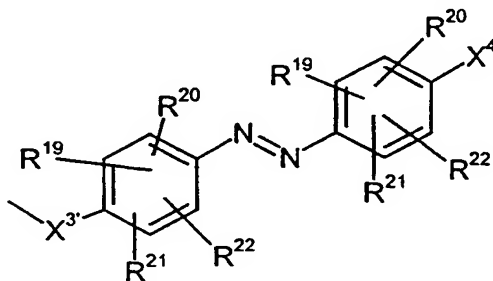
Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren bevorzugt,

die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

15

worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel



20

steht,

$X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$, $-(C=O)-$, $-(N-R^5)-$, $-(CO-NR^5)-$ oder $C(R^6R^7)-$ steht

25 und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt stehen

5 $X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$ oder $-(N-R^5)-$,

X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro,

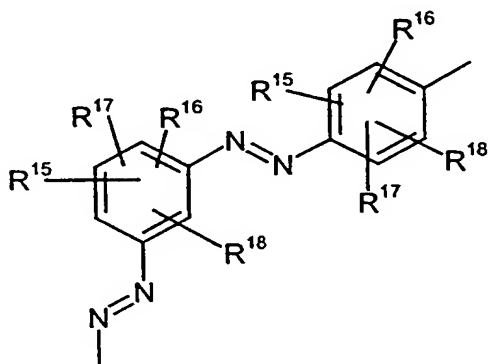
10 R^{19} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano

und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen.

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren bevorzugt, die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

worin

20 $-(X^{2'}-Ar^2)_y-$ für einen bivalenten Rest der Formel



steht

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

25

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt stehen

5

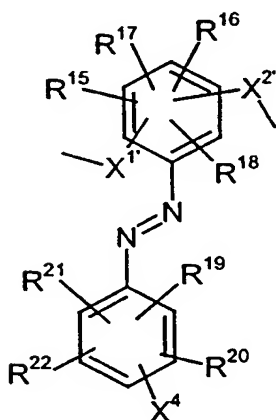
R^{15} bis R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano,
wobei die Bedeutung in den beiden Ringen unterschiedlich sein kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren
10 bevorzugt, die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

worin

$-(X^{1'}-Ar^1)-X^{2'}$ - für einen bivalenten Rest der Formel

15



steht,

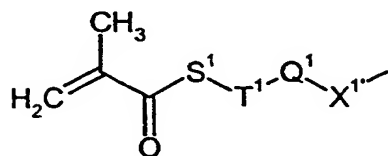
wobei $X^{1'}$ und $X^{2'}$ in m- oder p-Stellung zueinander stehen und $X^{1'}$ und die
20 Azogruppe in o- oder p-Stellung zueinander stehen,
und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt stehen

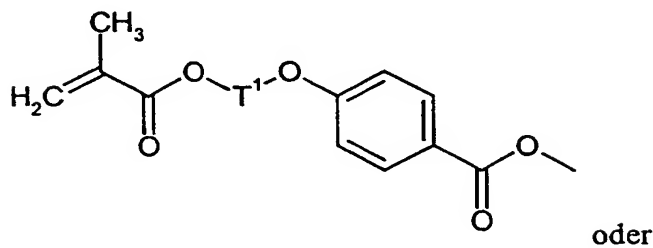
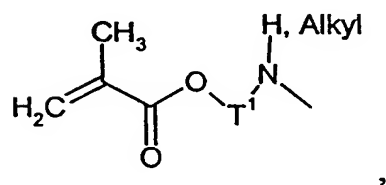
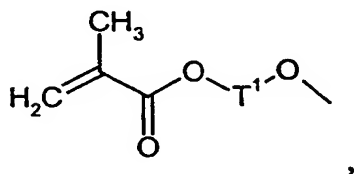
$X^{1'}$ für einen Rest der Formel

5



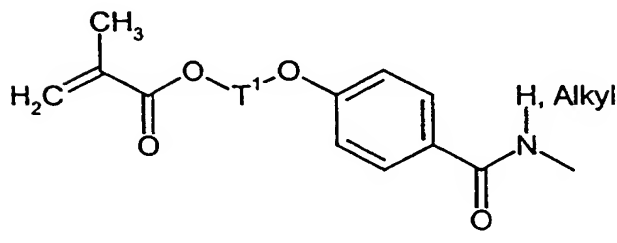
insbesondere für eine Rest der Formeln

10



oder

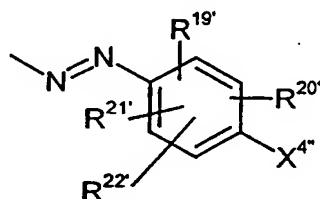
15



$X^{2'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro, wobei X^4 besonders bevorzugt in p-Stellung zur Azo-Gruppe steht,

R^{15} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei einer der Reste R^{19} bis R^{22} für einen Rest der Formel



stehen kann, der besonders bevorzugt in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht,

worin

$X^{4''}$ für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro steht und

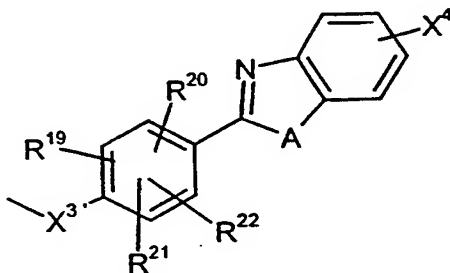
$R^{19'}$ bis $R^{22'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano stehen, und

S^1 , T^1 und Q^1 die oben angegebene allgemeine, bevorzugte und besonders bevorzugte Bedeutung besitzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia),
worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel

5



steht,

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$ steht

10

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I)

15

Bevorzugt stehen

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

20

X^4 für Wasserstoff oder Methyl,

A für S,

R^{19} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy

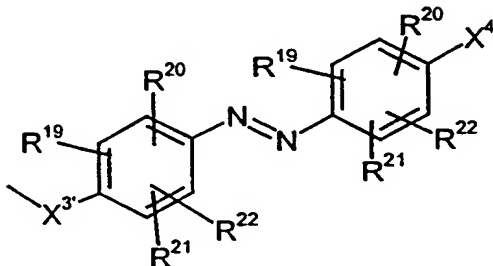
25

und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia), worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel

5



steht,

$X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$, $-(C=O)-$, $-(N-R^5)-$, $-(CO-NR^5)-$ oder $C(R^6R^7)-$ steht

10

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I).

15

Bevorzugt stehen

$X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$ oder $-(N-R^5)-$,

20

X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro,

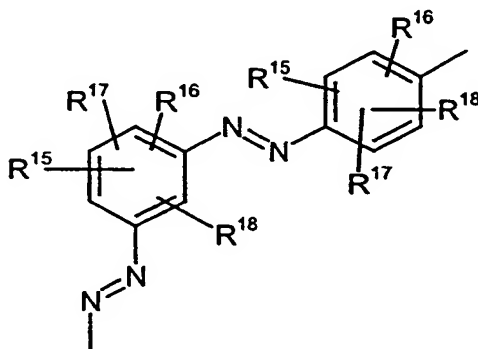
R^{19} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano

25

und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia), worin

$-(X^{2'}-Ar^2)_y-$ für einen bivalenten Rest der Formel



5

steht

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

10

sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I).

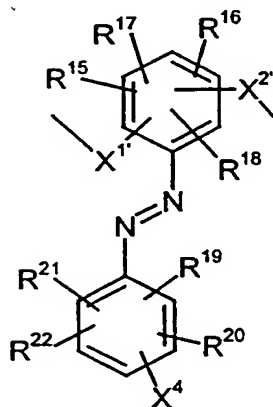
Bevorzugt stehen

15

R^{15} bis R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei die Bedeutung in den beiden Ringen unterschiedlich sein kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia), worin

-(X^{1'}-Ar¹)-X^{2'} - für einen bivalenten Rest der Formel



steht,

5

wobei X^{1'} und X^{2'} in m- oder p-Stellung zueinander stehen und X^{1'} und die Azogruppe in o- oder p-Stellung zueinander stehen, und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

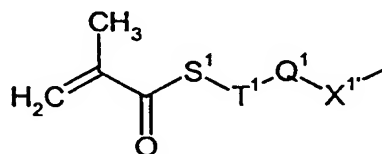
10

sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I).

Bevorzugt stehen

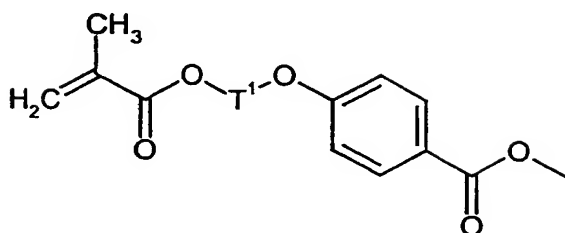
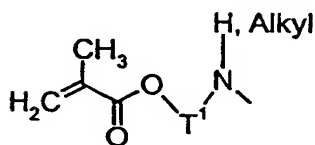
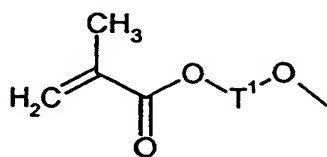
15

X^{1'} für einen Rest der Formel



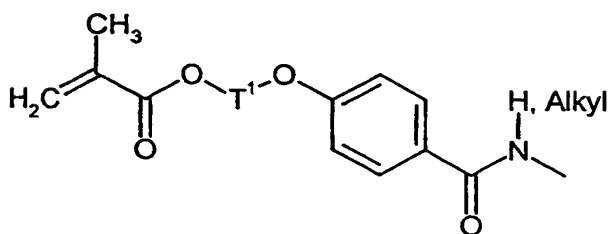
insbesondere für eine Rest der Formeln

20



5

oder



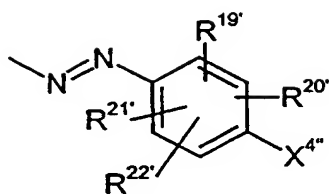
X^{2c} für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

10

X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro, wobei X^4 besonders bevorzugt in p-Stellung zur Azo-Gruppe steht,

15

R^{15} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei einer der Reste R^{19} bis R^{22} für einen Rest der Formel



stehen kann, der besonders bevorzugt in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht,

5 worin

X^{4''} für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkoxy, Di-C₁- bis C₄-alkyl-amino, C₁- bis C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro steht und

10 R^{19'} bis R^{22'} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano stehen, und

S¹, T¹ und Q¹ die oben angegebene allgemeine, bevorzugte und besonders bevorzugte Bedeutung besitzen.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

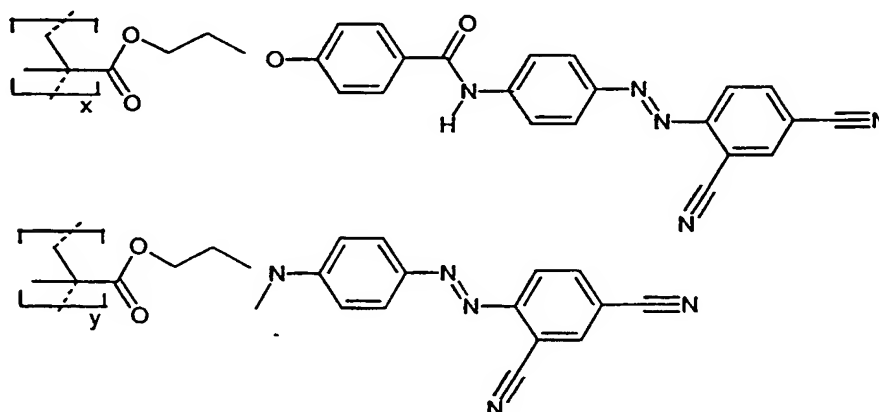
Beispiele

5

Beispiel 1

Dynamische Schreibexperimente in einem angepaßtem Recorderaufbau

- 10 Mit einem weiter unten beschriebenen Recorder wurden dynamische Belichtungs-
experimente an einem verspiegelten, mit einer (250 ± 30) nm dicken Schicht aus
Polymeren der Formel



15

benetzten Substrat vollautomatisiert durchgeführt. In die Aufzeichnungsschicht
wurde mit einer (Vorrichtung genau beschreiben) flächig eine Doppelbrechung von
0,1 eingeschrieben, wobei die Polarisationsrichtung der Vorbelichtung 45° zum
Radius einnahm. Das Substrat drehte sich mit 600 U min⁻¹. Bei einer Pulsdauer von
20 10 μs und einem computergesteuert einstellbaren Spurradius von 1,6 cm bis 4,9 cm
hatten dann die Speicherplätze Abstände von 10 bis 35 μm.

- Als Schreiblaser wurde ein diodengepumpter Nd:YAG-Laser (Fa. Coherent) eingesetzt, dessen zweite Harmonische (Wellenlänge 532 nm) einen akustooptischen Modulator (Fa. Isomet) durchlief und über eine Faser in den Recorder eingekoppelt wurde. Die Austrittsleistung nach der Faser betrug maximal 18 mW. Alternativ
- 5 könnte auch eine LASER-Diode verwendet werden, die direkt moduliert wird und auf diese Weise verschieden intensive LASER-Pulse generiert. Der Schreibstrahl durchlief einen dichroitischen Strahlteiler und wurde auf die Aufzeichnungsschicht fokussiert. Der Fokusbereich betrug $(7 \pm 1) \mu\text{m}$. Die Pulsenergie wurde in 1000 äquidistanten Stufen von 0,1 bis 100 J/cm^2 computergesteuert variiert. Der Schreib-
- 10 laser war 45° zur Radialrichtung und 90° zur Vorbelichtungsrichtung der PAP-Schicht polarisiert. Der akustooptische Modulator setzte eine computergenerierte Spannungspulsfolge in ein Intensitätsmuster um, das die im Polymerfilm vorhandene Anisotropie lokal graduell löschte.
- 15 Im Recorder wurde eine Halbleiter-Laserdiode (Leselaser) der Wellenlänge 670 nm (Leistung 20 mW) über den dichroitischen Strahlteiler seitlich in den Schreibstrahlengang eingekoppelt und auf die informationstragende Spur der Aufzeichnungsschicht fokussiert. Der Fokusbereich betrug $11 \mu\text{m}$. Das Licht des Leselasers wurde an der Aluminiumschicht des Substrates reflektiert und durchlief die Auf-
- 20 zeichnungsschicht doppelt. Ein polarisationsabhängiger Strahlteiler koppelte die depolarisierten Anteile des zurücklaufenden Lichts seitlich aus, so dass es von einer Photozelle detektiert werden konnte. Die Graustufen wurden über eine Elektronik mit Hochpaß-Glied sichtbar gemacht. Die Höhe der Intensitätsstufe wurde über die Energie des jeweiligen Schreibpulses eingestellt.
- 25 Es wurde beobachtet, dass es mit steigender Pulsenergie zu einer Modifikation der Oberfläche der Aufzeichnungsschicht kam. Die kraterartige Form, die der Laserpuls hervorrief, hatte eine Ausdehnung von $9 \mu\text{m}$ in Radialrichtung. Die Profiltiefe nahm mit der Pulsenergie zu. Bis zu Pulsenergien von 10 J/cm^2 (Intensität 1 MW/cm^2)
- 30 hatten die Modifikationen ein Ausmaß von maximal 3 nm. Dies entspricht der typischen Rauigkeit einer aus Lösung aufgeschleuderten Polymerschicht. Die Modi-

fikation der Aufzeichnungsschicht war bei der maximal verfügbaren Energie von 100 J/cm^2 (Intensität 10 MW/cm^2) so stark, dass ihre Form mit einem Atomkraftmikroskop (AFM) gut aufgelöst werden konnte. Die zentrale Vertiefung belief sich auf $(70 \pm 10) \text{ nm}$. Am Rand waren $(30 \pm 5) \text{ nm}$ hohe Aufhäufungen zu sehen.

5

Beispiel 2

Funktionsfähigkeit der Einschreib- und Ausleseprozesse

- 10 Die Funktionsweise des beschriebenen Speicherverfahrens kann beispielsweise mit einem konfokalen Laserscanning Mikroskop (CLSM) gezeigt werden. In diesem Beispiel wurde ein kommerzielles Gerät der Firma Leica (Gerät TCS/NT) verwendet. Bei diesem CLSM handelt es sich um ein Mikroskop, bei dem der Laser ferner mit Hilfe eines AOM moduliert bzw. gepulst werden kann. Die kontrasterzeugenden
- 15 Mechanismen wurden mit Hilfe von REM- und AFM-Untersuchungen aufgedeckt und mit dem konfokalen Kontrast des CLSM's verglichen. Das CLSM wurde mit einem 16^{er} Objektiv betrieben. Zum Einschreiben der Information wurde eine Wellenlänge von 488 nm benutzt. Die Leistung auf der Probenoberfläche betrug $150 \mu\text{W}$, der Durchmesser des Laserflecks 940 nm . Hieraus errechnete sich die
- 20 Leistungsdichte am Probenort zu:

$$P = 2,16 \times 10^7 \text{ mW/cm}^2$$

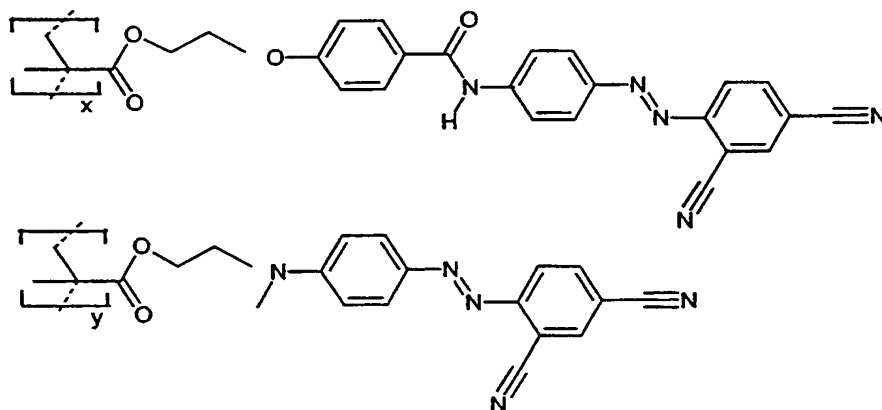
- 25 Die Dauer für das Scannen einer Linie betrug $2,2 \text{ ms}$, wovon $0,77 \text{ ms}$ zum eigentlichen Scannen der Linie benötigt wurden (Rest: Umkehrpunkte, Rücklauf, etc.). Die laterale Ausdehnung der Linie konnte durch die Wahl des Gesichtsfeldes festgelegt werden, wobei das kleinste Gesichtsfeld $20 \mu\text{m}$ betrug. Bei einer Vergrößerung des Gesichtsfeldes bleibt sowohl die Zeit, die für das Abscannen einer Linie benötigt wird ($0,77 \text{ ms}$), als auch die Leistungsdichte auf der Probe erhalten, es wird lediglich
- 30 der Scanbereich, also die Länge der Linie, erweitert. Es kommt also zu einer Erhö-

hung der Scangeschwindigkeit, was effektiv eine Verringerung der Verweilzeit des Lasers an einer speziellen Polymerstelle bedeutet.

5 Zum Einschreiben wurde der Argonlaser (488 nm) mittels eines AOM innerhalb der gescannten Linie mehrfach ein- und ausgeschaltet. Das Abscannen der Linie konnte bei aufeinanderfolgenden Experimenten mit hoher Präzision wiederholt werden, ohne die Positionen der einzelnen Pixel deutlich zu verschmieren.

10 Die Detektion der geschriebenen Linien erfolgte mit einem HeNe-Laser. Dieser Laser hat zum einen den großen Vorzug, dass er aufgrund seiner Wellenlänge außerhalb der Absorption der Polymere lediglich diffraktive, keine absorbierenden Beiträge zum detektierten Signal liefert. Zum Anderen vermag diese Wellenlänge keine nennenswerten molekularen Reorientierungen zu induzieren, womit sichergestellt wird, dass die gemessenen Kontrastverhältnisse einzig durch die Bestrahlung
15 mit dem Argonlaser hervorgerufen wurden.

Als Probe wurde eine ca. 1 µm dicke Probe des Polymers



20

verwendet.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Ausbildung dieser Oberflächenmodifikation der eigentliche kontrasterzeugende Mechanismus.

Beispiel 3**Lagerstabilität**

- 5 Die Probe, in der in Beispiel 1 eine Oberflächenmodifikation geschrieben wurde, wurde für 1 Monat bei 160°C gelagert. Nach dieser Lagerung wurde die Probe erneut im konfokalen Mikroskop untersucht. Die zuvor eingeschriebene Oberflächenmodifikation war unverändert sowohl im CLSM als auch im AFM zu beobachten.

10 **Beispiel 4**

Vergleich mit konfokalem Kontrast bei CD-R

- Eine kommerzielle CD-R (Firma KODAK, digital science CD-R, 650 MB, 74 min) wurde mit einem handelsüblichen CD-Brenner (Firma TEAC, CD-R55SK, CD-writer) beschrieben. Die beschriebene CD wurde in einem CLSM der Firma LEICA (TCS/NT) mit einer Wellenlänge von 632 nm in einem Gesichtsfeld von 20 µm x 20 µm untersucht. Hierbei waren deutlich die eingeschriebenen Pits zu erkennen. Der Unterschied der im konfokalen Reflexionsmodus gemessenen Intensitätswerte zwischen unbeschriebenen und beschriebenen Bereichen wurde mit dem Unterschied der Intensitäten längs der in Beispiel 1 eingeschriebenen Oberflächentopographien verglichen: Unter identischen Einstellungen war der konfokale Kontrast der in Beispiel 1 beschriebenen Oberflächentopographien um einen Faktor 2 bis 3 größer als der Kontrast entlang der Pits der gebrannten CD.

25 **Beispiel 5**

Belichtung durch Deckschicht

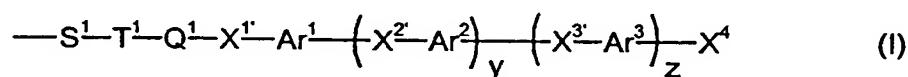
- Auf eine wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellte Probe wurde ein ca. 10 µm dicker UV-härtender Decklack (Firma BAYER, Roskydal 2265, durch Spincoating mit 3000 U/min aufgebracht) auf das Polymer gebracht und für 15 Sekunden unter einer handelsüblichen Lampe zur Aushärtung von UV-Lacken ausgehärtet. Danach

wurde in die Probe wie im Beispiel 1 beschrieben eine Doppelbrechung einbelichtet und danach ebenfalls wie im Beispiel 1 beschrieben eine Pulsfolge eingeschrieben. Konfokale Untersuchungen zeigten, dass trotz des Decklackes die in Beispiel 1 beschriebenen Oberflächentopographien zu beobachten waren und zwar ohne, dass
5 an der Grenzfläche zwischen Speichermedium und Deckschicht Hohlräume, Blasen oder ähnliche Störungen auftraten.

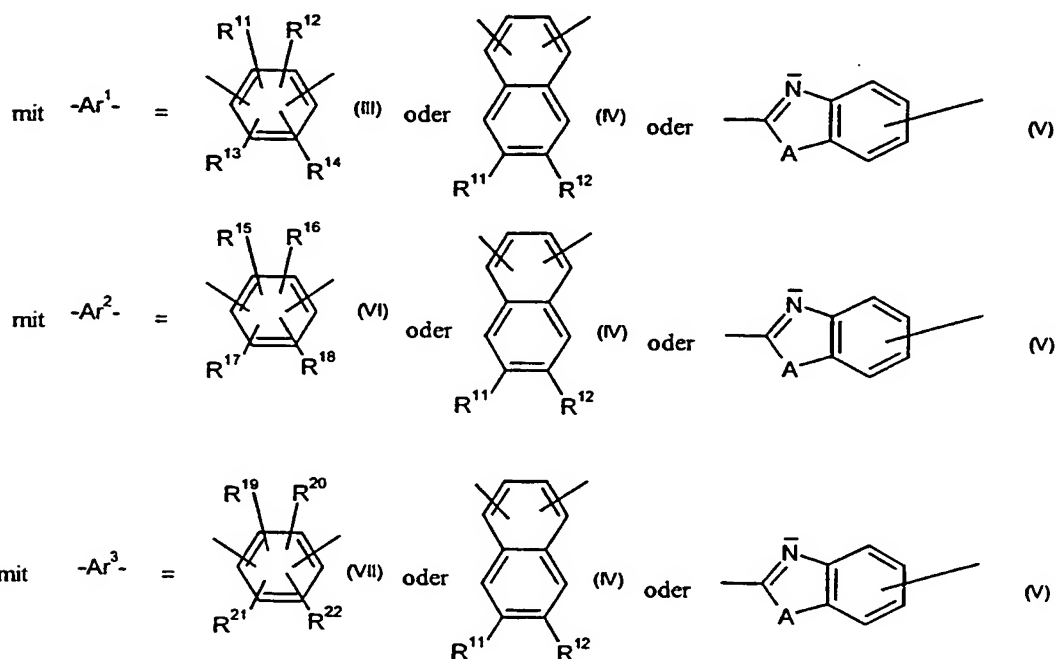
Patentansprüche

1. Verfahren zum optischen Einschreiben optisch auslesbarer digitaler Informa-
tionen in ein flächig ausgedehntes Speichermedium dadurch gekennzeichnet,
5 dass durch den optischen Einschreibprozeß die Oberflächentopographie des
Speichermediums für den optischen Ausleseprozeß geeignet und ausreichend
modifiziert wird, und zwar ohne dass wesentliche Anteile des detektierten
Signales von einer Abtragung und/oder einer physikalischen oder chemischen
Modifikation der die aktive Absorberschicht angrenzenden Lagen herrühren
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Speicherme-
dium Polymerfilme zum Einsatz kommen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Speicherme-
15 dium eine mehrschichtige Platte zum Einsatz kommt, die zumindest aus einer
mechanisch ausreichend stabilen Unterlage und aus mindestens einem die
lichtaktive Schicht bildenden Polymerfilm und aus einer Abdeckschicht
besteht.
- 20 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, bei
dem ein Speichermedium eingesetzt und die lichtaktive Schicht überwiegend
aus Oligomeren und/oder Polymeren besteht, die Farbstoffe enthalten, die
sich bei Einwirkung von Licht reorientieren, bevorzugt amorphen Polymeren,
besonders bevorzugt Seitengruppenpolymeren.
- 25 5. Verfahren nach einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als Abdeckschicht ein Polymerfilm zum Ein-
satz kommt, dessen Massendichte eng an die der lichtaktiven Schicht ange-
paßt ist.
- 30

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei als lichtaktiver Polymerfilm Seitenkettenpolymere, gegebenenfalls Block- und/oder Propfpolymere verwendet werden, an welche als Seitenketten Farbstoffe über einen STQ-Spacer (Formel I) und formanisotrope Gruppen ebenfalls über einen STQ-Spacer (Formel II) gebunden sind, wobei Formel I die Struktur



aufweist



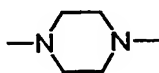
wobei

y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

$X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können,
wenn y bzw. z 2 bedeuten, A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

5 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)_p,
-(C=O)-, -(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-,
-(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest
der Formel



10 stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette
durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch
Methyl substituiert sein kann,

15

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-
oder -NR⁹- stehen,

20

p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2
bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

25

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtio-
nischen Substituenten stehen,

30

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis
C₄-Alkyl oder $X^{4'}$ -R⁴,

$X^{1'}$, $X^{2'}$, $X^{3'}$ und $X^{4'}$ für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -C(=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen und

5

$X^{2'}$ und $X^{3'}$ zusätzlich für -(C=NR⁸)-, -(N=N)- stehen können und mindestens eine der Gruppen $X^{2'}$ oder $X^{3'}$ für -N=N- steht,

10

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen und

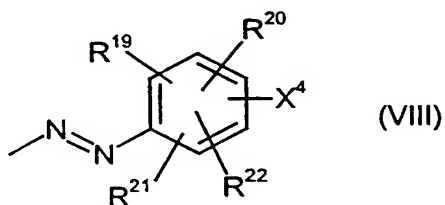
15

R⁴ und R⁵ zusätzlich unabhängig voneinander für C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen, wobei

20

unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- oder ein Rest der Formel

25



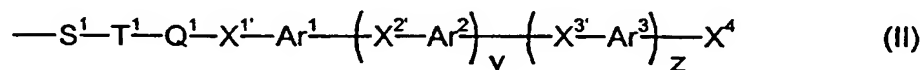
verstanden wird und

5 die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein können und

unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen ist, insbesondere Fluor und Chlor

10

und Formel II durch



15 beschrieben wird, wobei die obigen Substituentendefinition (Formel I) auch für Formel II gültig sind, mit der Ausnahme, dass keine der Gruppen X^{2'} oder X^{3'} -N=N- annehmen darf und R¹¹ bis R²² nicht für einen Rest der Formel (VIII) stehen darf.

20 7. Verfahren gemäß Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffseitengruppen I eingesetzt werden, wobei Substituenten und Formeln die in Anspruch 6 definierte Bedeutung aufweisen und zusätzlich

25 Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar² für einen Rest der Formel (VI) steht,

Ar³ für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

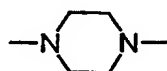
30 y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

$X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können,
wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(O-CO)-,
-(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -O-C₆H₅-COO- oder
einen bivalenten Rest der Formel



stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette
durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch
Methyl substituiert sein kann,

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder
-NR⁹- stehen,

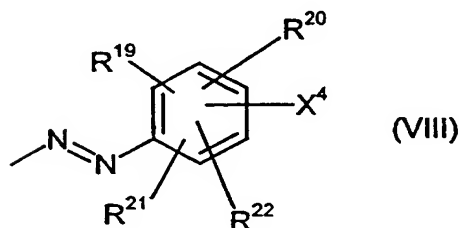
p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R⁹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht,

R¹¹ bis R²² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro,
C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloal-

5 kyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- oder einen Rest der Formel



stehen,

10 X⁴ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis C₄-Alkyl oder X⁴-R⁴,

X¹, X², X³ und X⁴ für eine direkte Bindung, -O-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen und

15 X² und X³ zusätzlich für -(N=N)- stehen können und mindestens eine der Gruppen X² oder X³ für -N=N- steht,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen und

20

R⁴ und R⁵ zusätzlich unabhängig voneinander für C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen

25

und formanistrophe Seitengruppen II eingesetzt werden, wobei Substituenten und Formeln die in Anspruch 6 definierte Bedeutung aufweisen und zusätzlich

5 Ar^1 für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar^2 für einen Rest der Formel (VI) steht,

10 Ar^3 für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

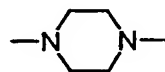
y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

15 $X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

20 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest der Formel



25 stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch Methyl substituiert sein kann,

30

S¹ und S² unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- stehen,

p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R⁹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht,

R¹¹ bis R²² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- stehen,

X⁴ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis C₄-Alkyl oder X⁴-R⁴,

X¹', X²', X³' und X⁴' für eine direkte Bindung, -O-, -(N-R⁵)-, -(C(R⁶R⁷))- , -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen,

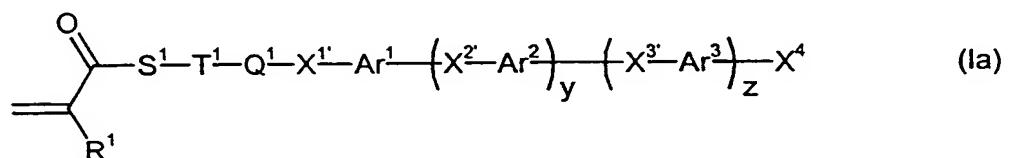
R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen und

R⁴ und R⁵ zusätzlich unabhängig voneinander für C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen.

8. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei das zu beschreibende Speichermedium eine lichtaktive Schicht der Dicke von 0,05 und 1000 μm aufweist.
- 5
9. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei das eingesetzte Speichermedium eine optische Dichte bei der Wellenlänge des Schreiblasers der lichtaktiven Schicht zwischen 0,3 und 20 aufweist.
- 10
10. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei im eingesetzten Speichermedium als Änderung der Oberflächentopographie der lichtaktiven Schicht eine Vertiefung erzeugt wird, bevorzugt mit einer Tiefe von mindestens 10 nm.
- 15
11. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vertiefung im Speichermedium eine an der ursprünglichen Oberfläche gemessene Breite in einer Richtung von weniger als 10 μm erzeugt wird.
- 20
12. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderung der Oberflächentopographie des Speichermediums durch Laserlicht, bevorzugt mit Wellenlängen zwischen 380 nm und 820 nm erzeugt wird.
- 25
13. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Licht einer Intensität zwischen 150 μW und 100 mW besitzt und auf Spots einer Ausdehnung (volle Halbwertsbreite) in einem Bereich zwischen 10 nm und 8 μm fokussiert wird.
- 30
14. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Speichermedien beschrieben werden können,

deren Trägerschicht aus einem Polymer besteht, bevorzugt aus einem thermoplastischen Polymer, besonders bevorzugt aus Polycarbonat.

15. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Signalhub im Speichermedium von mindestens Carrier/Noise = 20 dB eingeschrieben ist.
16. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei Speichermedien beschrieben werden können, die zwischen der farbstoffhaltigen Schicht und der weiteren Schicht eine zusätzliche, Licht reflektierende, Schicht enthalten, bevorzugt aus der Gruppe der Metalle Aluminium, Silber, Gold, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Aluminium und Silber, ganz besonders bevorzugt Aluminium.
17. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei das zu beschreibende Speichermedium keine Reflexionsschicht aufweist.
18. Verfahren gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der optische Einschreibprozess mit polarisiertem Licht verschiedener Intensität, erzeugt durch einen LASER mit Akustooptischen Modulator oder durch Modulation einer LASER-Diode, ausgeführt wird und der Polarisationszustand des reflektierten Lichts in einer Polarisationsoptik detektiert wird.
19. Monomere der Formel

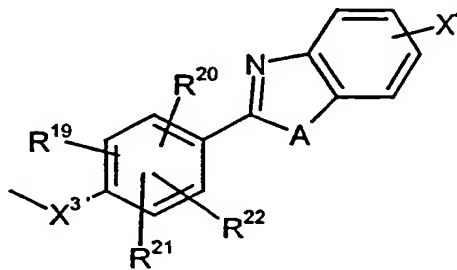


worin R¹ für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die in Anspruch 6 und 7 definierte Bedeutung besitzen und

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel

5



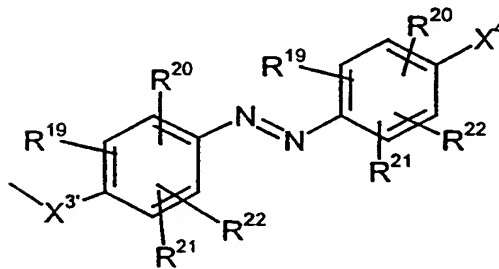
steht,

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$ steht.

10

20. Monomere der Formel (Ia) gemäß Anspruch 19, worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel



15

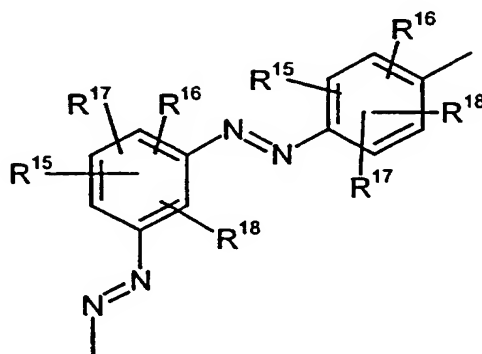
steht,

$X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$, $-(C=O)-$, $-(N-R^5)-$, $-(CO-NR^5)-$ oder $C(R^6R^7)-$ steht.

20

21. Monomere der Formel (Ia) gemäß Anspruch 19, worin

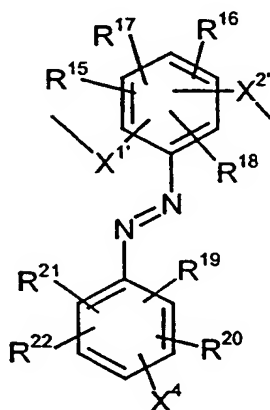
$-(X^{2'}-Ar^2)_y-$ für einen bivalenten Rest der Formel



steht.

- 5 22. Monomere der Formel (Ia) gemäß Anspruch 19, worin

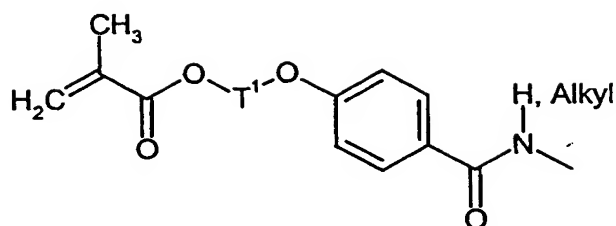
$-(X^{1'}-Ar^1)-X^{2'}$ - für einen bivalenten Rest der Formel



- 10 steht,

wobei $X^{1'}$ und $X^{2'}$ in m- oder p-Stellung zueinander stehen und $X^{1'}$ und die Azogruppe in o- oder p-Stellung zueinander stehen.

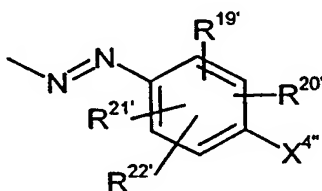
- 15 23. Monomere der Formel



$X^{2'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

5 X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro, wobei X^4 besonders bevorzugt in p-Stellung zur Azo-Gruppe steht,

10 R^{15} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei einer der Reste R^{19} bis R^{22} für einen Rest der Formel



15 stehen kann, der besonders bevorzugt in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht,

worin

20 $X^{4''}$ für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro steht und

$R^{19'}$ bis $R^{22'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano stehen.

24. Polymere, hergestellt aus Monomeren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche.
25. Verwendung der Monomere gemäß Anspruch 19 bis 24 zur Herstellung von optischen Speichern.
26. Speichermedien, erhältlich gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/09269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G11B7/24 C08F246/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G11B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 823 442 A (BAYER AG) 11 February 1998 (1998-02-11) page 2, line 3 -page 4, line 6; claims page 14, line 52 -page 17, line 39 page 19, line 45 page 20, line 28 - line 31 ---	6-26
X	WO 97 44365 A (VEDDER HANS JOACHIM ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); CLAUSSEN U) 27 November 1997 (1997-11-27) page 5, line 17 - line 19; example 1 page 26, line 1 - line 4; examples 33-36 ---	6-26
X	EP 0 669 548 A (FUJI XEROX CO LTD) 30 August 1995 (1995-08-30) page 9, line 3 - line 45; example 1 --- -/--	6-26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2000

Date of mailing of the international search report

14/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Philosoph, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/09269

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 03073 A (UNIV KINGSTON) 18 February 1993 (1993-02-18) page 17, last paragraph; claim 1 page 10, last paragraph -page 11, line 13 ---	6-26
X	DE 43 39 862 A (AGFA GEVAERT AG) 6 October 1994 (1994-10-06) page 4, line 47 -page 5, line 17; claims 1,14 ---	6-26
Y	US 5 079 758 A (CLARK BRYAN K) 7 January 1992 (1992-01-07) page 4, line 35 -page 5, line 7 column 5, line 58 -column 9, line 4 ---	8,14,16, 17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199327 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1993-216316 XP002154185 & JP 05 139042 A (NIPPON PAINT CO LTD), 8 June 1993 (1993-06-08) abstract ---	8,14,16, 17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 278 (P-242), 10 December 1983 (1983-12-10) & JP 58 155543 A (TOKYO SHIBAURA DENKI KK), 16 September 1983 (1983-09-16) abstract ---	12,18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 406 (P-777), 27 October 1988 (1988-10-27) & JP 63 142546 A (HITACHI LTD), 14 June 1988 (1988-06-14) abstract ---	
P,X, L	DE 199 14 325 C (BAYER AG) 6 July 2000 (2000-07-06) page 3, line 49 -page 6, line 36; claims; example 3 ---	6-26
P,X, L	WO 00 54112 A (EICKMANS JOHANNES ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); HAGEN RAINER) 14 September 2000 (2000-09-14) page 16, line 16 -page 9, line 4 -----	19-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09269

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0823442 A	11-02-1998	DE 19631864 A JP 10077316 A US 6046290 A	12-02-1998 24-03-1998 04-04-2000
WO 9744365 A	27-11-1997	DE 19620588 A DE 19703132 A DE 19706379 A AU 2898497 A CN 1226258 A EP 0900239 A EP 0856527 A JP 10212324 A	27-11-1997 30-07-1998 05-11-1998 09-12-1997 18-08-1999 10-03-1999 05-08-1998 11-08-1998
EP 0669548 A	30-08-1995	JP 2887069 B JP 7261138 A JP 2887065 B JP 7234393 A JP 2887068 B JP 7261137 A JP 2887070 B JP 7261139 A US 5670083 A JP 2904034 B JP 8171739 A	26-04-1999 13-10-1995 26-04-1999 05-09-1995 26-04-1999 13-10-1995 26-04-1999 13-10-1995 23-09-1997 14-06-1999 02-07-1996
WO 9303073 A	18-02-1993	US 5173381 A CA 2116106 A	22-12-1992 18-02-1993
DE 4339862 A	06-10-1994	EP 0622789 A JP 6322040 A US 5543267 A	02-11-1994 22-11-1994 06-08-1996
US 5079758 A	07-01-1992	AU 5744190 A AU 6603790 A CN 1052002 A EP 0473695 A JP 4505826 T JP 5501024 T WO 9014657 A WO 9105344 A	18-12-1990 28-04-1991 05-06-1991 11-03-1992 08-10-1992 25-02-1993 29-11-1990 18-04-1991
JP 5139042 A	08-06-1993	NONE	
JP 58155543 A	16-09-1983	JP 1640116 C JP 3001731 B	18-02-1992 11-01-1991
JP 63142546 A	14-06-1988	NONE	
DE 19914325 C	06-07-2000	WO 0060586 A	12-10-2000
WO 0054112 A	14-09-2000	DE 19910247 A	28-09-2000



3

2

4

5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/09269

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G11B7/24 C08F246/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G11B C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 823 442 A (BAYER AG) 11. Februar 1998 (1998-02-11) Seite 2, Zeile 3 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche Seite 14, Zeile 52 -Seite 17, Zeile 39 Seite 19, Zeile 45 Seite 20, Zeile 28 - Zeile 31 ---	6-26
X	WO 97 44365 A (VEDDER HANS JOACHIM ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); CLAUSSEN U) 27. November 1997 (1997-11-27) Seite 5, Zeile 17 - Zeile 19; Beispiel 1 Seite 26, Zeile 1 - Zeile 4; Beispiele 33-36 ---	6-26
X	EP 0 669 548 A (FUJI XEROX CO LTD) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 9, Zeile 3 - Zeile 45; Beispiel 1 ---	6-26
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Philosoph, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 03073 A (UNIV KINGSTON) 18. Februar 1993 (1993-02-18) Seite 17, letzter Absatz; Anspruch 1 Seite 10, letzter Absatz -Seite 11, Zeile 13 ---	6-26
X	DE 43 39 862 A (AGFA GEVAERT AG) 6. Oktober 1994 (1994-10-06) Seite 4, Zeile 47 -Seite 5, Zeile 17; Ansprüche 1,14 ---	6-26
Y	US 5 079 758 A (CLARK BRYAN K) 7. Januar 1992 (1992-01-07) Seite 4, Zeile 35 -Seite 5, Zeile 7 Spalte 5, Zeile 58 -Spalte 9, Zeile 4 ---	8,14,16, 17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199327 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1993-216316 XP002154185 & JP 05 139042 A (NIPPON PAINT CO LTD), 8. Juni 1993 (1993-06-08) Zusammenfassung ---	8,14,16, 17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 278 (P-242), 10. Dezember 1983 (1983-12-10) & JP 58 155543 A (TOKYO SHIBAURA DENKI KK), 16. September 1983 (1983-09-16) Zusammenfassung ---	12,18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 406 (P-777), 27. Oktober 1988 (1988-10-27) & JP 63 142546 A (HITACHI LTD), 14. Juni 1988 (1988-06-14) Zusammenfassung ---	
P,X, L	DE 199 14 325 C (BAYER AG) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 3, Zeile 49 -Seite 6, Zeile 36; Ansprüche; Beispiel 3 ---	6-26
P,X, L	WO 00 54112 A (EICKMANS JOHANNES ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); HAGEN RAINER) 14. September 2000 (2000-09-14) Seite 16, Zeile 16 -Seite 9, Zeile 4 -----	19-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09269

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0823442 A	11-02-1998	DE 19631864 A JP 10077316 A US 6046290 A	12-02-1998 24-03-1998 04-04-2000
WO 9744365 A	27-11-1997	DE 19620588 A DE 19703132 A DE 19706379 A AU 2898497 A CN 1226258 A EP 0900239 A EP 0856527 A JP 10212324 A	27-11-1997 30-07-1998 05-11-1998 09-12-1997 18-08-1999 10-03-1999 05-08-1998 11-08-1998
EP 0669548 A	30-08-1995	JP 2887069 B JP 7261138 A JP 2887065 B JP 7234393 A JP 2887068 B JP 7261137 A JP 2887070 B JP 7261139 A US 5670083 A JP 2904034 B JP 8171739 A	26-04-1999 13-10-1995 26-04-1999 05-09-1995 26-04-1999 13-10-1995 26-04-1999 13-10-1995 23-09-1997 14-06-1999 02-07-1996
WO 9303073 A	18-02-1993	US 5173381 A CA 2116106 A	22-12-1992 18-02-1993
DE 4339862 A	06-10-1994	EP 0622789 A JP 6322040 A US 5543267 A	02-11-1994 22-11-1994 06-08-1996
US 5079758 A	07-01-1992	AU 5744190 A AU 6603790 A CN 1052002 A EP 0473695 A JP 4505826 T JP 5501024 T WO 9014657 A WO 9105344 A	18-12-1990 28-04-1991 05-06-1991 11-03-1992 08-10-1992 25-02-1993 29-11-1990 18-04-1991
JP 5139042 A	08-06-1993	KEINE	
JP 58155543 A	16-09-1983	JP 1640116 C JP 3001731 B	18-02-1992 11-01-1991
JP 63142546 A	14-06-1988	KEINE	
DE 19914325 C	06-07-2000	WO 0060586 A	12-10-2000
WO 0054112 A	14-09-2000	DE 19910247 A	28-09-2000



3

4

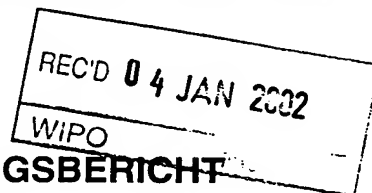
5

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LEA33071-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09269	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 19/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 01/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G11B7/24		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 11/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Philosoph, L Tel. Nr. +31 70 340 2450 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-65 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-26 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

☐ die gesamte internationale Anmeldung.

☒ Ansprüche Nr. 1-5.

Begründung:

☐ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):

☐ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):

☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.

☒ Für die obengenannten Ansprüche Nr. 1-5 wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09269

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	6-26
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	6-26
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche Nein: Ansprüche	6-26

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt III

Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1°) - Der geltende Patentanspruch 1 bezieht sich auf ein Verfahren, charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich ein Verfahren zum optischen Einschreiben optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein Speichermedium , OHNE DAB WESENTLICHE ANTEILE DES DETEKTIERTEN SIGNALES VON EINER ABTRAGUNG UND/ODER EINER PHYSIKALISCHEN ODER CHEMISCHEN MODIFIKATION DER DIE AKTIVE ABSORBERSCHICHT ANGRENZENDEN LAGEN HERRUHRT.

Der Anspruch umfaßt daher alle Verfahren, die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Verfahren. liefert. Im vorliegenden Fall fehlt dem Patentanspruch die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt dem Patentanspruch auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihm versucht wird, das Verfahren über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht.

2°)- Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen läßt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche 2-4 eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich. Die Recherche wurde daher beschränkt auf ein Verfahren, wobei als lichtaktiver Polymerfilm Seitenkettenpolymere des Anspruchs 6 verwendet werden.

3°) - Der geltende Patentanspruch 5 ist auf ein Verfahren, das (u.a.) mittels folgendes Parameter definiert wird, zu beziehen:

P1: Massendicht der Abdeckschicht



2001-2002
2001-2002

Die Verwendung dieses Parameter muß im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, den vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht. Daher wurde die Recherche beschränkt auf die Abdeckschicht, wie sie in der Beschreibung auf Seite 40, Zeile 11-23 und Beispiel 5 erwähnt sind.

Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Verfahren der Patentansprüche 6-18, die Produkte der Patentansprüche 19-24, die Verwendung des Anspruch 25 und die Speichermedien des Anspruchs 26

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = EP-A-823442

D2 = WO-A-9744365

D3 = WO-A-9303073

D4 = DE-A-4339862

D5 = US-A-5079758

2. D1-D4 beschreiben dieselbe Seitengruppепolymere (und Monomere) wie in Ansprüche 6 und 19-23 der Anmeldung zur optischen Speicherung, vgl. Ansprüche.



Figure 1. The effect of the number of trials on the number of correct responses. The number of correct responses was significantly higher than the number of incorrect responses in all cases. The number of correct responses was significantly higher than the number of incorrect responses in all cases. The number of correct responses was significantly higher than the number of incorrect responses in all cases.

1. The first step in the process of the investigation is the identification of the problem. This is done by the investigator who is responsible for the study. The investigator must first identify the problem and then determine the scope of the study. The next step is to design the study. This involves determining the methods to be used and the data to be collected. The third step is to collect the data. This is done by the investigator who is responsible for the study. The fourth step is to analyze the data. This is done by the investigator who is responsible for the study. The fifth step is to interpret the results. This is done by the investigator who is responsible for the study. The sixth step is to write the report. This is done by the investigator who is responsible for the study. The seventh step is to present the results. This is done by the investigator who is responsible for the study. The eighth step is to discuss the results. This is done by the investigator who is responsible for the study. The ninth step is to conclude the study. This is done by the investigator who is responsible for the study. The tenth step is to publish the results. This is done by the investigator who is responsible for the study.

3. Die abhängigen Ansprüche 7-18 und 24-26 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit bzw. erfinderische Tätigkeit erfüllen. Die Gründe dafür sind die folgenden:

Ansprüche 7 und 24-26, vgl. Absatz 2.

Ansprüche 8-13, 15 und 18: vgl. D4, Beispiele 23 und 31.

Ansprüche 14, 16 und 17: vgl. D5, Spalte 4, Zeile 35 bis Spalte 5, Zeile 7, Spalte 5, Zeile 58 bis Spalte 9, Zeile 4.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

D6 = DE-A-19914325 (Priorität: 30.3.1999 - Veröffentlichung: 6.7.2000)

D7 = WO-A-00/54112 (Priorität: 8.3.1999 - Veröffentlichung: 14.09.2000)

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Aus der Beschreibung auf Seite 51, Zeile 9 bis Seite 53, Zeile 22 geht hervor, daß die Definition des Anspruchs 23 nicht vollständig ist:

Es fehlt im Anspruch 23 die richtige Definition des Polymers wie in der Beschreibung auf Seite 51, Zeile 9- 3 gegeben ist. Daher ist die Definition des Monomers nicht richtig.

Da der unabhängige Anspruch 23 diese Definition nicht enthält, entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Definitionen enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

2. Der Anspruch 8 wird nicht, wie in Artikel 6 PCT vorgeschrieben, durch die Beschreibung gestützt, da sein Umfang über den durch die Beschreibung (vgl. Seite 43, Zeile 18-20) gerechtfertigten Umfang hinausgeht. Die Gründe dafür sind die folgenden: im Anspruch 8, der Bereich der lichtaktive Schichtdicke (0,05 - 1000 μm) ist größer als der Bereich der Schichtdicke (0,05 - 100 μm) die, in der Beschreibung gegeben ist.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. In der Beschreibung und in den Ansprüchen 6 und 7, keine Formeln I oder II die Gruppe Q^2 , S^2 und T^2 enthält.
2. In der Beschreibung, auf Seite 39, Zeile 23, die Zitation "DE-A-276297" nicht richtig ist.



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference LEA33071-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09269	International filing date (day/month/year) 19 September 2000 (19.09.00)	Priority date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G11B 7/24		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 11 April 2001 (11.04.01)	Date of completion of this report 28 December 2001 (28.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09269

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-65, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. 1-26, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III

1°) - The current patent Claim 1 relates to a method that is characterised by a desirable property or special feature, specifically a method for optically writing optically readable digital information to a storage medium WITHOUT LARGE PARTS OF THE DETECTED SIGNAL RESULTING FROM MATERIAL REMOVAL AND/OR PHYSICAL OR CHEMICAL MODIFICATION OF THE LAYERS ADJACENT TO THE ACTIVE ABSORBER LAYER.

The claim therefore encompasses all methods having this property or special feature, whereas the description in the patent application only supports a limited number of such methods within the meaning of PCT Article 5. In the present case, the patent claim lacks the required support (or the patent application lacks the necessary disclosure) to such an extent that it appears impossible to perform a meaningful search in respect of the entire scope of protection sought. Irrespective of this, the patent claim also lacks the clarity required by PCT Article 6 because it attempts to define the method by means of the desired result in each case. This lack of clarity is also such that it prohibits a meaningful search in respect of the entire scope of protection sought.

2°) - The initial phase of the search produced a great number of documents which are prejudicial to novelty. This number is so great that it is impossible to determine in all of patent Claims 2-4 that for which protection could justifiably be sought (PCT Article 6). For these reasons, it appears impossible to perform a

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/09269

Supplemental Box
(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III

meaningful search of the entire scope of the patent claims. The search was therefore limited to a method in which side-chain polymers as per Claim 6 are used as a light-active polymer film.

3°)- The current patent Claim 5 relates to a method which is defined by means of the following parameter (inter alia):

P1: Mass density of the covering layer.

Use of this parameter in the specified context must be seen as a lack of clarity within the meaning of PCT Article 6. It is impossible to compare the parameter chosen by the applicant with that disclosed by the relevant prior art. This lack of clarity is such that a meaningful complete search is impossible. The search was therefore limited to the covering layer as mentioned in the description on page 40, lines 11-23 and Example 5.

The search therefore addressed those parts of the patent claims that are clear, supported or disclosed within the meaning of the aforementioned PCT Article 6, i.e. those parts relating to the method as per patent Claims 6-18, the products as per patent Claims 19-24, the use as per Claim 25 and the storage medium as per Claim 26.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/09269

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	6-26	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	6-26	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	6-26	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 823 442
D2: WO-A-97/44365
D3: WO-A-93/03073
D4: DE-A-43 39 862
D5: US-A-5 079 758.

2. D1-D4 describe the same side-group polymers (and monomers) as described in Claims 6 and 19-23 of the application for optical storage (cf. claims).
3. Dependent Claims 7-18 and 24-26 contain no features which, combined with the features of any claim to which they refer, meet the PCT requirements for novelty and inventive step. The reasons are as follows:

Claims 7 and 24-26: cf. paragraph 2;

Claims 8-13, 15 and 18: cf. D4, Examples 23 and 31;

Claims 14, 16 and 17: cf. D5, column 4, line 35 to

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09269

column 5, line 7; column 5, line 58 to column 9,
line 4.

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. It is evident from the description on page 51, line 9 to page 53, line 22 that the definition of Claim 23 is not complete:

Claim 23 lacks the correct definition of the polymer as specified in the description on page 51, lines 9-23. The definition of the monomer is therefore incorrect.

Because it does not contain this definition, independent Claim 23 does not meet the requirement of PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b), according to which each independent claim must also contain all the technical definitions that are necessary for the definition of the invention.

2. Contrary to PCT Article 6, Claim 8 is not supported by the description because its scope extends beyond that which is justified by the description (cf. page 43, lines 18-20). The reasons are as follows: in Claim 8, the range of the light-active layer thickness (0.05 - 1000 μm) is larger than the range of the layer thickness specified in the description (0.05 - 100 μm).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09269

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. In the description and in Claims 6 and 7, neither formula (I) nor formula (II) contains the groups Q^2 , S^2 and T^2 .
2. In the description, page 39, line 23, the citation "DE-A 276 297" is incorrect.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LEA33071-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/09269	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 19/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/10/1999
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 03 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G11B7/24 C08F246/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G11B C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 823 442 A (BAYER AG) 11. Februar 1998 (1998-02-11) Seite 2, Zeile 3 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche Seite 14, Zeile 52 -Seite 17, Zeile 39 Seite 19, Zeile 45 Seite 20, Zeile 28 - Zeile 31 ---	6-26
X	WO 97 44365 A (VEDDER HANS JOACHIM ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); CLAUSSEN U) 27. November 1997 (1997-11-27) Seite 5, Zeile 17 - Zeile 19; Beispiel 1 Seite 26, Zeile 1 - Zeile 4; Beispiele 33-36 ---	6-26
X	EP 0 669 548 A (FUJII XEROX CO LTD) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 9, Zeile 3 - Zeile 45; Beispiel 1 ---	6-26
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Philosoph, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESCHENNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 03073 A (UNIV KINGSTON) 18. Februar 1993 (1993-02-18) Seite 17, letzter Absatz; Anspruch 1 Seite 10, letzter Absatz -Seite 11, Zeile 13 ---	6-26
X	DE 43 39 862 A (AGFA GEVAERT AG) 6. Oktober 1994 (1994-10-06) Seite 4, Zeile 47 -Seite 5, Zeile 17; Ansprüche 1,14 ---	6-26
Y	US 5 079 758 A (CLARK BRYAN K) 7. Januar 1992 (1992-01-07) Seite 4, Zeile 35 -Seite 5, Zeile 7 Spalte 5, Zeile 58 -Spalte 9, Zeile 4 ---	8,14,16, 17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199327 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1993-216316 XP002154185 & JP 05 139042 A (NIPPON PAINT CO LTD), 8. Juni 1993 (1993-06-08) Zusammenfassung ---	8,14,16, 17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 278 (P-242), 10. Dezember 1983 (1983-12-10) & JP 58 155543 A (TOKYO SHIBAURA DENKI KK), 16. September 1983 (1983-09-16) Zusammenfassung ---	12,18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 406 (P-777), 27. Oktober 1988 (1988-10-27) & JP 63 142546 A (HITACHI LTD), 14. Juni 1988 (1988-06-14) Zusammenfassung ---	
P,X, L	DE 199 14 325 C (BAYER AG) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 3, Zeile 49 -Seite 6, Zeile 36; Ansprüche; Beispiel 3 ---	6-26
P,X, L	WO 00 54112 A (EICKMANS JOHANNES ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); HAGEN RAINER) 14. September 2000 (2000-09-14) Seite 16, Zeile 16 -Seite 9, Zeile 4 -----	19-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09269

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0823442 A	11-02-1998	DE 19631864 A	12-02-1998
		JP 10077316 A	24-03-1998
		US 6046290 A	04-04-2000
WO 9744365 A	27-11-1997	DE 19620588 A	27-11-1997
		DE 19703132 A	30-07-1998
		DE 19706379 A	05-11-1998
		AU 2898497 A	09-12-1997
		CN 1226258 A	18-08-1999
		EP 0900239 A	10-03-1999
		EP 0856527 A	05-08-1998
		JP 10212324 A	11-08-1998
EP 0669548 A	30-08-1995	JP 2887069 B	26-04-1999
		JP 7261138 A	13-10-1995
		JP 2887065 B	26-04-1999
		JP 7234393 A	05-09-1995
		JP 2887068 B	26-04-1999
		JP 7261137 A	13-10-1995
		JP 2887070 B	26-04-1999
		JP 7261139 A	13-10-1995
		US 5670083 A	23-09-1997
		JP 2904034 B	14-06-1999
		JP 8171739 A	02-07-1996
WO 9303073 A	18-02-1993	US 5173381 A	22-12-1992
		CA 2116106 A	18-02-1993
DE 4339862 A	06-10-1994	EP 0622789 A	02-11-1994
		JP 6322040 A	22-11-1994
		US 5543267 A	06-08-1996
US 5079758 A	07-01-1992	AU 5744190 A	18-12-1990
		AU 6603790 A	28-04-1991
		CN 1052002 A	05-06-1991
		EP 0473695 A	11-03-1992
		JP 4505826 T	08-10-1992
		JP 5501024 T	25-02-1993
		WO 9014657 A	29-11-1990
		WO 9105344 A	18-04-1991
JP 5139042 A	08-06-1993	NONE	
JP 58155543 A	16-09-1983	JP 1640116 C	18-02-1992
		JP 3001731 B	11-01-1991
JP 63142546 A	14-06-1988	NONE	
DE 19914325 C	06-07-2000	WO 0060586 A	12-10-2000
WO 0054112 A	14-09-2000	DE 19910247 A	28-09-2000

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/26105 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G11B 7/24, C08F 246/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09269 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. September 2000 (19.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 47 579.2 1. Oktober 1999 (01.10.1999) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, 51373 Leverkusen (DE). BIERINGER, Thomas [DE/DE]; Am Pützchen 25, 51519 Odenthal (DE). EICKMANS, Johannes [NL/DE]; Robert-Koch-Strasse 3, 42781 Haan (DE). JACOBSEN, Wolfgang [DE/DE]; Bergisch Gladbacher Strasse 1246, 51069 Köln (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, 53913 Swisttal (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/26105 A1

(54) Title: METHOD FOR DIGITALLY AND OPTICALLY STORING DATA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DIGITALEN OPTISCHEN DATENSPEICHERUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a method for optically writing digital information into a flat, extended storage medium, whereby said information can also be optically read out afterwards.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum optischen Einschreiben danach auch wieder optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein flächig ausgedehntes Speichermedium.

LEA 33071 PCT

0/5

Verfahren zur digitalen optischen Datenspeicherung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum optischen Einschreiben danach
5 auch wieder optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein flächig ausgedehntes
Speichermedium.

Es ist bereits bekannt und wird kommerziell intensiv genutzt, digitale Daten in Form
von lokalen Veränderungen der Oberflächentopographie, sogenannten pits, auf
10 Kunststoffscheiben abzulegen, um sie danach mit Hilfe eines optischen Meßsystems
wieder auszulesen (EP-A 25253). Dieses Konzept bildet die Basis der heute markt-
beherrschenden Technik zur Reproduktion von Audioaufzeichnungen (Audio-CD)
und von Computersoftware (CD-ROM). Das Einschreiben der Information ist jedoch
nicht optisch möglich. Vielmehr wird in einem aufwendigen mehrstufigen Prozeß
15 eine Form hergestellt, die bei einem Spritzguß-Prägeprozeß die Dateninformation auf
jede einzelne CD überträgt. Daher ist diese Technik nur in der Massenproduktion
wirtschaftlich nutzbar.

Es ist ebenfalls bekannt, digitale Daten in Form lokaler Unterschiede des Absorp-
20 tionsvermögens für sichtbares Licht in Kunststoffscheiben in der Weise abzulegen,
dass sie danach mit Hilfe eines optischen Meßsystems wieder ausgelesen werden
können. Dieses Meßsystem ist weitgehend ähnlich zu oder gar identisch mit dem
Meßsystem zum Auslesen der oben genannten spritzgußgeprägten Audio-CDs oder
CD-ROMs. In diesem Fall besitzt die Kunststoffscheibe eine Beschichtung mit
25 einem Farbstoff, der mit Licht geeigneter Wellenlänge in seinem Absorptionsver-
halten so stark verändert werden kann, dass diese Veränderung anschließend mit
Licht einer im allgemeinen geringeren Intensität abgetastet werden kann, ohne dass
dabei die bisher nicht veränderten Bereiche nun ebenfalls in ihrem Absorptionsver-
halten verändert werden (Y.J. Huh et al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol 36 (1997), p. 7233 -
30 7238). Eine gängige CD-R ist aus mehreren Schichten aufgebaut. In das Trägermate-
rial aus i.a. Polycarbonat sind Trackingspuren (Pregrooves) eingeprägt, darüber

befindet sich eine dünne Farbstoffschicht, gefolgt von einer aus i.a. Gold bestehenden Reflexionsschicht, die von einem Decklack geschützt wird.

5 Im Prinzip sind für das veränderte Absorptionsverhalten der CD-R verschiedene lichtinduzierte Prozesse verantwortlich: Der Schreiblaser wird durch das Substrat hindurch auf den Farbstoff fokussiert. Der das Licht absorbierende Farbstoff dient primär als Absorptionsquelle für die einfallenden Lichtquanten und ist in seinem Absorptionsverhalten auf die verwendeten Laserquellen optimiert. Durch die Absorption erwärmt sich der Farbstoff; er schmilzt und modifiziert dadurch seine Umge-
10 bung: In den Interfaces zwischen Farbstoff und dem Polycarbonatsubstrat und zwischen Farbstoff und Gold entstehen Blasen und andere Deformationen die für den Leselaser als Pit-ähnliche Strukturen detektiert werden.

15 Zum eigentlichen Signal kommen auch noch Beiträge von der Änderung des Farbstoffes an sich hinzu. Dieser ändert seine optischen Parameter durch i.a. Zersetzung, was sich auf das gelesene Signal auswirkt. Zur Zeit werden im wesentlichen drei Typen von Aufzeichnungsschichten eingesetzt:

- Metall stabilisierte Cyanin-Farbstoffe (grün)
- 20 - Phthalocyanin-Farbstoffe (golden braun)
- Azofarbstoffe (blau)

In all den genannten Fällen dient der Farbstoff lediglich als Wärmequelle, die Pit-ähnliche Deformation wird nicht im Farbstoffsystem selber erzeugt, sondern primär
25 durch eine Modifikation der benachbarten Grenzschichten, hervorgerufen durch die Änderungen des Farbstoffes bei Lichtabsorption.

Derartige Speichermedien lassen sich nur einmal einschreiben, aber beliebig oft auslesen (write once read many: WORM Disk), weil die Intensität des Lasers zum Lesen
30 derart reduziert wird, dass die im Farbstoff deponierte Energie nicht ausreicht, die genannten Deformationen zu induzieren. CD-R's haben zwei große Nachteile: Zum

5 einen bestimmten die Kosten der Reflexionsschicht aus Gold entscheidend die Herstellungskosten. Goldschichten sind notwendig, um den in den CD-Spezifikationen geforderten Reflexionswerten zu genügen. Ferner verfügen Goldschichten über die benötigte chemische Inertheit (Oxidationsbeständigkeit). Der andere Nachteil liegt in der bereits im Grundsatz begrenzten Lagerstabilität. Die derzeit kommerziell verfügbaren Systeme sind stark lichtempfindlich, bei Tageslichtlagerung können sie bereits nach einigen Stunden nicht mehr beschrieben werden.

10 Aufgabe war es daher ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass obige Nachteile reduziert bzw. ausräumt.

15 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man bei geeigneter Materialauswahl für das flächige Speichermedium Daten in Form von lokalen Veränderungen der Oberflächentopographie des Farbstoffes an sich mit Hilfe eines optischen Schreibsystems auf dieses Speichermedium einschreiben und danach optisch auslesen kann. Hierbei spielen die Vorgänge an den benachbarten Grenzflächen keine wesentliche Rolle, die Oberflächentopographie wird einzig durch Modifikationen im Farbstoffsystem bewirkt. Die Oberflächenmodifikation ist derart stark ausgeprägt, dass bei geeignet optimierter Ausleseoptik, z.B. in Form eines konfokalen Aufbaus, auch ohne zusätzliche Reflexionsschicht Signalverhältnisse zwischen der Messung auf einer oberflächenmodifizierten und einer nichtmodifizierten Stelle erreicht werden, die die an konventionellen CD-R's gemessenen Signalverhältnisse deutlich über-
20 treffen. Somit könnten die neuen beschreibbaren Medien ohne zusätzliche Reflexionsschicht verwendet werden.

25

30 Sofern allerdings die in den Vorschriften (Books) der konventionellen Audio-CD's und CD-R genannten hohen Werte für die Absolutreflexion der CD eingestellt werden müssen, ist auch bei den erfindungsgemäßen Speichermedien eine zusätzliche Reflexionsschicht erforderlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Einschreiben digitaler Informationen z.B. auf CD-R-ähnliche Kunststoffscheiben mit ähnlichen Schreibgeschwindigkeiten und Speicherdichten wie bei der CD-R, aber mit dem Vorteil der gesicherten Langzeitstabilität, da die Lesbarkeit der eingeschriebenen Information nur durch eine
5 äußere Beschädigung der Speicherplatte beeinträchtigt werden kann. Eine Veränderung der eingeschriebenen Strukturierung in der Oberflächentopographie ist nur durch Erwärmen dieser Schicht bis in die Nähe ihrer Glastemperatur möglich. Durch die Polymerarchitektur liegt die Glastemperatur deutlich über 100°C, vorzugsweise über 150°C, so dass durch sachgemäße Lagerung der Speicherplatte ein thermisches
10 Löschen vermieden werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der gegenüber den bisher kommerziell genutzten Verfahren deutlich verbesserte Signalhub beim optischen Auslesen der Information. Wie bereits weiter oben beschrieben, ist der Signalhub so
15 groß, dass beispielsweise der Verwendung eines konfokalen Ausleseverfahrens auf eine zusätzliche Reflexionsschicht verzichtet werden kann.

Die Erfindung beschreibt dementsprechend ein Speicherverfahren, bei dem ein Speichermedium, bestehend aus mindestens einer Substratschicht und mindestens einer
20 Aufzeichnungsschicht durch einen fokussierten Laserstrahl, der beispielsweise im Dauerstrich-, oder Pulsbetrieb scannend über die Probenoberfläche geführt werden kann und der je nach Schichtaufbau bei Mehrfachschichten auf die jeweilige Funktionsschicht fokussiert werden kann, zur Speicherung von digitaler binärer, oder nichtbinärer Information unterzogen werden kann. Alternativ kann auf das Scannen
25 des Lasers verzichtet werden, falls auf eine andere Weise für eine Relativbewegung zwischen Medium und Laserspot, beispielsweise durch ein Rotieren des Mediums, gesorgt wird.

Gegenstand der Anmeldung ist daher ein Verfahren zum optischen Einschreiben
30 optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein flächig ausgedehntes Speichermedium, dadurch gekennzeichnet, dass durch den optischen Einschreibprozeß die Ober-

flächentopographie des Speichermediums für den optischen Ausleseprozeß geeignet und ausreichend modifiziert wird und zwar ohne dass wesentliche Anteile des detektierten Signales von einer Abtragung und/oder einer physikalischen oder chemischen Modifikation der die aktive Absorberschicht angrenzenden Lagen herrührt.

5

Als Speichermedium ist jedes ein- oder mehrschichtige Material geeignet, das unter geeigneter lokaler Bestrahlung mit Licht seine Oberflächentopographie im Bereich dieser Bestrahlung so stark ändert, dass dieser Bereich durch geeignete optische Abbildungstechniken, z.B. mit Hilfe eines konfokalen Laserscanningmikroskops im Remissionskontrastverfahren, eindeutig identifiziert werden kann. Bevorzugt seien als Speichermedium mehrschichtige Platten genannt mit einer mechanisch ausreichend stabilen Unterlage, einem Polymerfilm als lichtaktiver Schicht und einer Abdeckschicht, die den Polymerfilm während der Anwendung vor mechanischer Beschädigung schützt. Die Einschreibung kann sowohl durch die Abdeckschicht als auch durch die Grundplatte hindurch erfolgen. Bevorzugt sei die Einschreibung durch die Deckschicht genannt. Die Schicht (Deckschicht, Grundplatte), durch die eingeschrieben wird, muß für die Wellenlänge des einschreibenden Lichtes ausreichend transparent sein. Im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 820 nm ist ein Transmissionsgrad größer als 30 %, bevorzugt ein solcher größer als 80 % und besonders bevorzugt größer als 85 %, zu erreichen. Im Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 400 nm ist ein Transmissionsgrad größer als 30 %, bevorzugt ein solcher größer als 50 % und besonders bevorzugt größer als 75 % zu erreichen.

15

20

25

30

Im Falle des Wegfalls der Reflexionsschicht ist ebenfalls ein mehrlagiges Speichermedium realisierbar. Die eigentlichen Speicherschichten werden in diesem Fall durch nicht lichtaktive Schichten voneinander getrennt. Wird zum Auslesen der Information eine Reflexionsschicht benötigt, so muß deren Absorption derart gewählt werden, dass im Falle eines mehrlagigen Speichermediums (Speichermedium mit mehreren beschreibbaren Speicherschichten) bei Laserbestrahlung die Intensität bei den entsprechenden Schichten noch ausreicht, um die gewünschten Modifikationen hervorzurufen.

Als Material für den lichtaktiven Polymerfilm seien bevorzugt Polymere genannt, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, von denen mindestens eine Art elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, also bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 380$ nm und $\lambda = 820$ nm, besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 780$ nm und ganz besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 660$ nm absorbieren können.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material, besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer, ebenfalls besonders bevorzugt um ein Blockcopolymer und/oder ein Propfpolymer.

Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polysiloxan, Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester, Polyamid oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat und Polymethacrylat.

Alle in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Seitenkettenpolymere und entsprechende Monomere sind ebenfalls Gegenstand der Anmeldung.

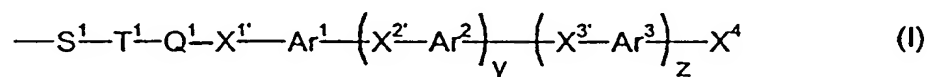
Die Blockcopolymeren bestehen aus mehreren Blöcken, von denen mindestens eine Sorte die weiter oben beschriebenen Copolymersysteme enthält. Die anderen Blöcke bestehen aus unfunktionalisierten Polymergerüsten, die die Aufgabe der Verdünnung des funktionellen Blockes zur Einstellung der geforderten optischen Dichte erfüllen. Die Ausdehnung des funktionellen Blocks liegt unterhalb der Lichtwellenlänge, bevorzugt im Bereich von kleiner 200 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm.

Die Polymerisation der Blockcopolymere geschieht beispielsweise über radikalische oder anionische Polymerisation oder über andere geeignete Polymerisationsverfahren, eventuell gefolgt von einer polymeranalogen Reaktion oder durch Kombination

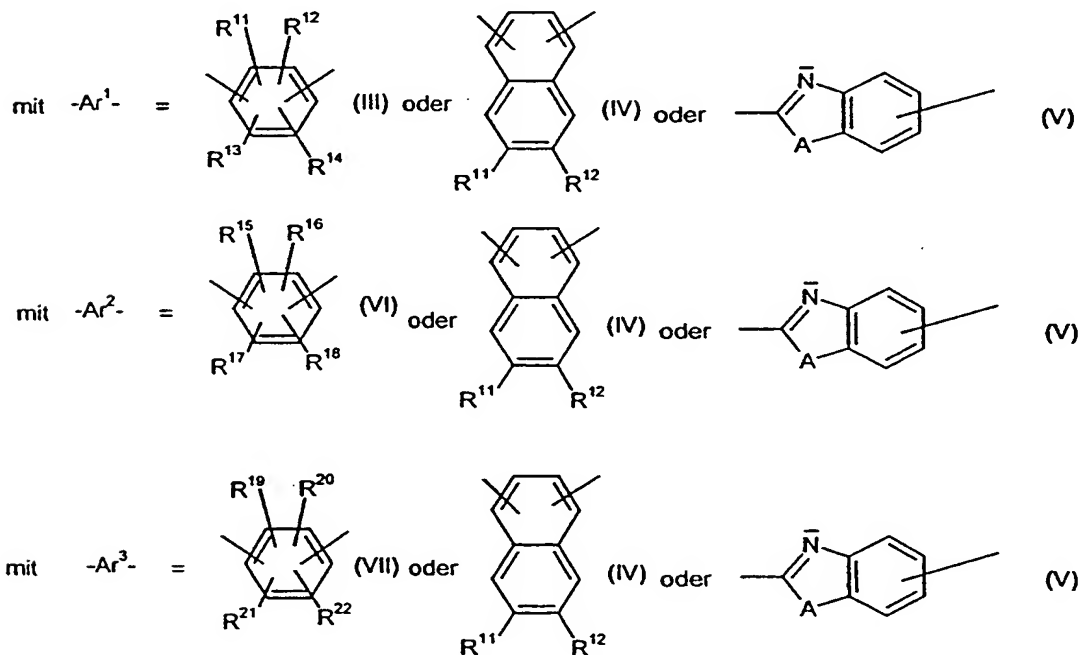
dieser Methoden. Die Einheitlichkeit der Systeme liegt in einem Bereich kleiner als 2.0, bevorzugt kleiner als 1.5. Das Molekulargewicht der durch radikalische Polymerisation erhaltenen Blockcopolymere erreicht Werte im Bereich von 50.000, durch anionische Polymerisation können Werte größer als 100.000 eingestellt werden.

5

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Farbstoffe, insbesondere die Azofarbstoffe sind an diese Polymergerüste als Seitenketten über einen S-T-Q-Spacer kovalent gebunden,



10



wobei

15

y für 1 oder 2 steht,

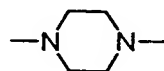
z für 0, 1 oder 2 steht und

$X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

5 A für O, S oder N- C_1 - bis C_4 -Alkyl steht,

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -(N- R^5)-, -C(R^6R^7)_p-, -(C=O)-, -
(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -(C=NR⁸)-, -
(CNR⁸-NR⁵)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest der Formel

10



stehen,

15 T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette durch -O-,
-NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch Methyl substitu-
iert sein kann,

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹-
stehen,

20

p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4
steht,

25 R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl-O-(C=O) steht,

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Sub-
stituenten stehen,

30

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 , CCl_3 , $-COO-C_1$ - bis C_4 -Alkyl oder X^4-R^4 ,

5 $X^{1'}$, $X^{2'}$, $X^{3'}$ und $X^{4'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen und

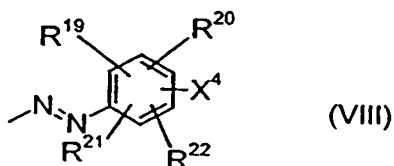
10 $X^{2'}$ und $X^{3'}$ zusätzlich für $-(C=NR^8)-$, $-(N=N)-$ stehen können und mindestens eine der Gruppen $X^{2'}$ oder $X^{3'}$ für $-N=N-$ steht,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen und

15 R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(C=O)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(SO_2)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(SO_2)-$ oder C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(SO_2)-$ stehen.

20 Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-O-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-NH-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-NH-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $O-(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $NH-(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $NH-(C=O)-$ oder ein Rest der Formel

25

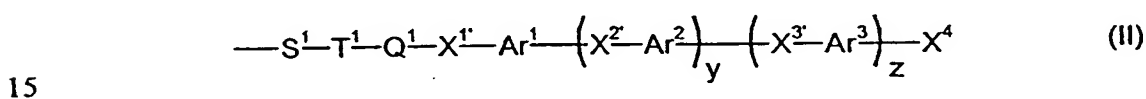


Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 der oben definierten nichtionischen Substituenten substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

- 5 Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten polymere oder oligomere organische, amorphe Material kann neben den Farbstoffen, beispielsweise der Formel (I),
 10 formanisotrope Gruppierungen tragen. Auch diese sind, in der Regel über einen Spacer, an die Polymergerüste kovalent gebunden.

Formanisotrope Gruppierungen werden durch die Struktur der Formel (II)



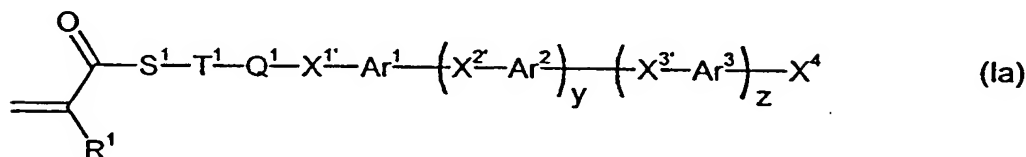
beschrieben, wobei die obigen Substituentendefinition (Formel I) auch für Formel II gültig sind, mit der Ausnahme, dass keine der Gruppen X^2 oder X^3 ---N=N-- annehmen darf und R^{11} bis R^{22} nicht für einen Rest der Formel (VIII) stehen dürfen.

20

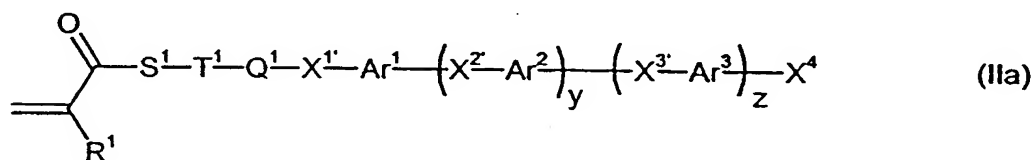
Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymeren können gleiche oder verschiedene Seitengruppen der Formel (I) tragen, wobei die Reste bei mehreren verschiedenen Seitengruppen verschieden sind, sowie keine, gleiche oder verschiedene Seitengruppen der Formel (II) tragen, wobei die Reste bei mehreren verschiedenen
 25 Seitengruppen verschieden sind.

Besonders bevorzugt sind Polymere, die sowohl Seitengruppen der Formel I als auch II tragen.

Monomere mit Farbstoffgruppen (I) bzw. Monomere mit formanisotropen Gruppen (II) haben bevorzugt die Formeln (Ia) bzw. (IIa):.



5



worin R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht und

10 die anderen Reste die oben für Farbstoffgruppen bzw. formanisotrope Gruppen aufgeführten Bedeutungen besitzen.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polymere, die Farbstoffseiten-

15

Ar^1 für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar^2 für einen Rest der Formel (VI) steht,

20 Ar^3 für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

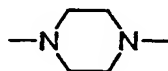
25

$X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

5

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für $-O-$, $-(N-R^5)-$, $-(C=O)-$, $-(O-CO)-$, $-(NR^5-CO)-$, $-(SO_2)-$, $-(O-SO_2)-$, $-(NR^5-SO_2)-$, $-O-C_6H_5-COO-$ oder einen bivalenten Rest der Formel



10

stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für $-(CH_2)_p-$ stehen, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9-$, oder $-OSiR^{10}_2O-$ unterbrochen sein kann und durch Methyl substituiert sein kann,

15

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ stehen,

20

p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

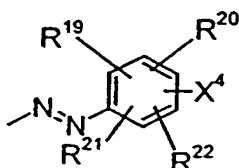
R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

25

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-O-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-NH-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-NH-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-O-(C=O)-, C_1 -

30

bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- oder einen Rest der Formel



(VIII)

stehen,

5

X⁴ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis C₄-Alkyl oder X⁴-R⁴,

10

X¹, X², X³ und X⁴ für eine direkte Bindung, -O-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen und

X² und X³ zusätzlich für -(N=N)- stehen können und mindestens eine der Gruppen X² oder X³ für -N=N- steht,

15

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen und

20

R⁴ und R⁵ zusätzlich unabhängig voneinander für C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen.

25

Ebenfalls bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polymere eingesetzt, die neben Farbstoffseitengruppen der Formel (I) formanisotrope Seitengruppen der Formel (II) enthalten,

worin

Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar^2 für einen Rest der Formel (VI) steht,

Ar^3 für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

5

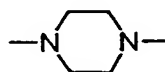
y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

10 $X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

15 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für $-O-$, $-(N-R^5)-$, $-(C=O)-$, $-(O-CO)-$, $-(NR^5-CO)-$, $-(SO_2)-$, $-(O-SO_2)-$, $-(NR^5-SO_2)-$, $-O-C_6H_5-COO-$ oder einen bivalenten Rest der Formel



20 stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für $-(CH_2)_p-$ stehen, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9-$, oder $-OSiR^{10}_2O-$ unterbrochen sein kann und durch Methyl substituiert sein kann,

25

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ stehen,

p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

30

R^9 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

5 R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-O-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-NH-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-NH-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-O-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-NH-(C=O)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-NH-(C=O)- stehen,

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO- C_1 - bis C_4 -Alkyl oder X^4 - R^4 ,

15 $X^{1'}$, $X^{2'}$, $X^{3'}$ und $X^{4'}$ für eine direkte Bindung, -O-, -(N- R^5)-, -C(R^6 R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-N R^5)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen und

20

R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(C=O)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(SO₂)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(SO₂)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO₂)- stehen.

25

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die Farbstoffseitengruppen der Formel (I) enthalten,

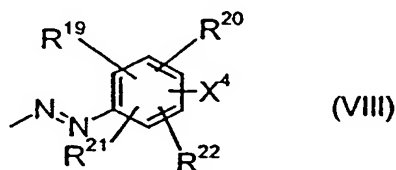
worin

30

- Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht, wobei die beiden Bindungen p-ständig sind,
- 5 Ar² für einen Rest der Formel (VI) steht, wobei die beiden Bindungen p- oder m-ständig sind,
- Ar³ für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht, wobei die beiden Bindungen bei (VII) p-ständig sind,
- 10 y für 1 oder 2 steht,
- z für 0, 1 oder 2 steht und
- 15 X^{2'} und Ar² bzw. X^{3'} und Ar³ unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,
- A für O oder S steht,
- 20 Q¹ und Q² unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(NR⁵-CO)-, oder -O-C₆H₅-COO- stehen,
- T¹ und T² unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen,
- 25 S¹ und S² unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O- oder -NR⁹- stehen,
- p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,
- 30 R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Phenoxy, Phenyl, Acetyl-, Benzoyl-, $\text{CH}_3\text{-(SO}_2\text{)-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-O-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-NH-}$, $\text{CH}_3\text{-NH-(C=O)-}$ oder einen Rest der Formel

5



stehen,

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder $X^4\text{-R}^4$,

10 $X^{1'}$, $X^{2'}$, $X^{3'}$ und X^4 für eine direkte Bindung, -O- , $\text{-(N-R}^5\text{)-}$, -(C=O)- , $\text{-(CO-NR}^5\text{)-}$ oder $\text{-(SO}_2\text{)-}$ stehen und

$X^{2'}$ und $X^{3'}$ zusätzlich für -(N=N)- stehen können und mindestens eine der Gruppen $X^{2'}$ oder $X^{3'}$ für -N=N- steht,

15

R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$, oder $\text{C}_6\text{- bis C}_{10}\text{-Aryl}$ stehen und

20 R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl-(C=O)}$, $\text{C}_6\text{- bis C}_{10}\text{-Aryl-(C=O)-}$, $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl-(SO}_2\text{)-}$ oder $\text{C}_6\text{- bis C}_{10}\text{-Aryl-(SO}_2\text{)-}$ stehen.

25 Ebenfalls besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polymere eingesetzt, die neben Farbstoffseitengruppen der Formel (I) formanisotrope Seitengruppen der Formel (II) enthalten,

worin

- Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht, wobei die beiden Bindungen p-ständig sind,
- 5 Ar² für einen Rest der Formel (VI) steht, wobei die beiden Bindungen p- oder m-ständig sind,
- Ar³ für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht, wobei die beiden Bindungen bei (VII) p-ständig sind,
- 10 y für 1 oder 2 steht,
- z für 0, 1 oder 2 steht und
- 15 X^{2'} und Ar² bzw. X^{3'} und Ar³ unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,
- A für O oder S steht,
- 20 Q¹ und Q² unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(NR⁵-CO)-, oder -O-C₆H₅-COO- stehen,
- T¹ und T² unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen,
- 25 S¹ und S² unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O- oder -NR⁹- stehen,
- p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,
- 30 R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Phenoxy, Phenyl, Acetyl-, Benzoyl-, $\text{CH}_3\text{-(SO}_2\text{)-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-O-}$, $\text{CH}_3\text{-(C=O)-NH-}$ oder $\text{CH}_3\text{-NH-(C=O)-}$ stehen,

5

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder $X^4\text{-R}^4$,

$X^{1'}$, $X^{2'}$, $X^{3'}$ und $X^{4'}$ für eine direkte Bindung, -O- , $\text{-(N-R}^5\text{)-}$, -(C=O)- , $\text{-(CO-NR}^5\text{)-}$ oder $\text{-(SO}_2\text{)-}$ stehen,

10

R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen und

15

R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für C_1 - bis C_4 -Alkyl-(C=O), C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)- , C_1 - bis C_4 -Alkyl-(SO_2)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO_2)- stehen.

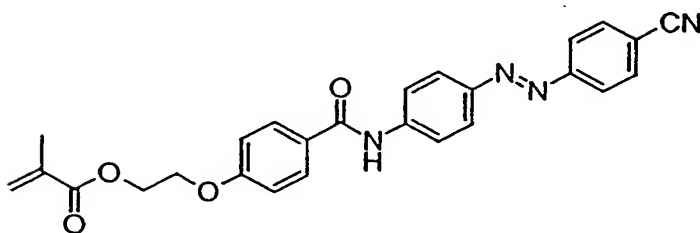
20

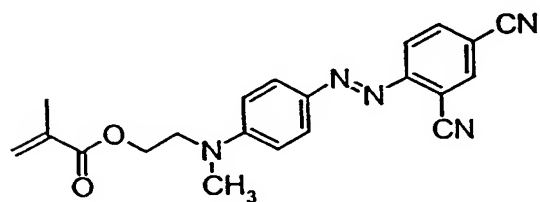
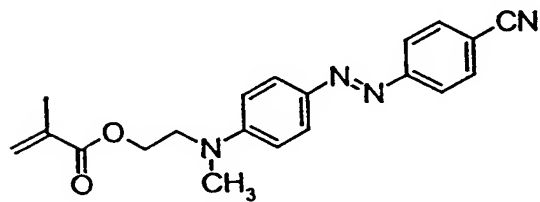
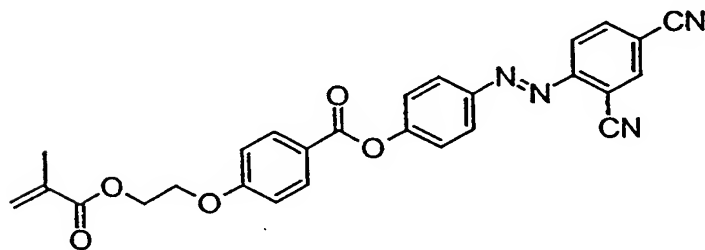
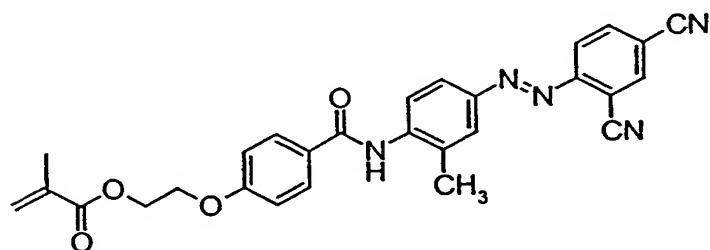
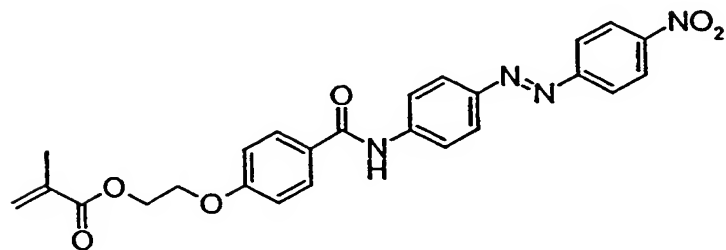
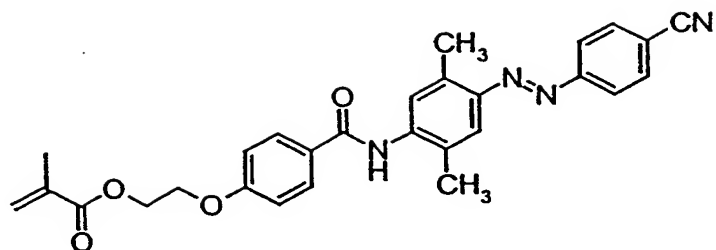
Entsprechend ebenfalls bevorzugt sind die Monomeren der Formeln (Ia) und (IIa), worin die Reste die bevorzugte und besonders bevorzugte Bedeutung der Formeln (I) bzw. (II) besitzen und

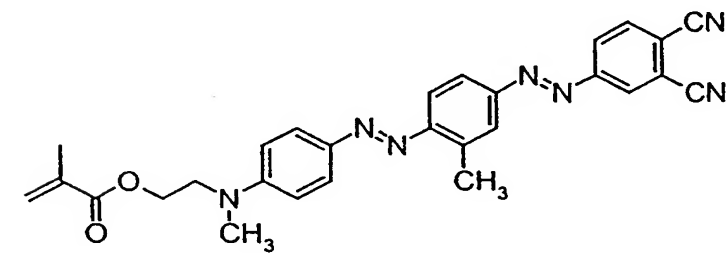
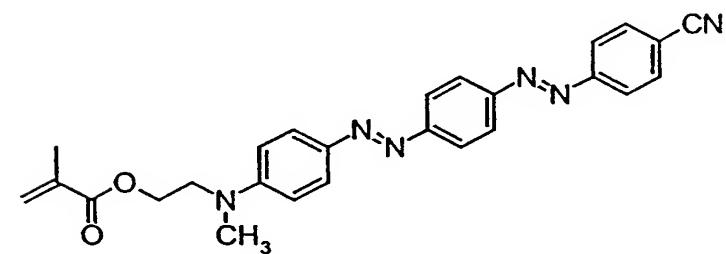
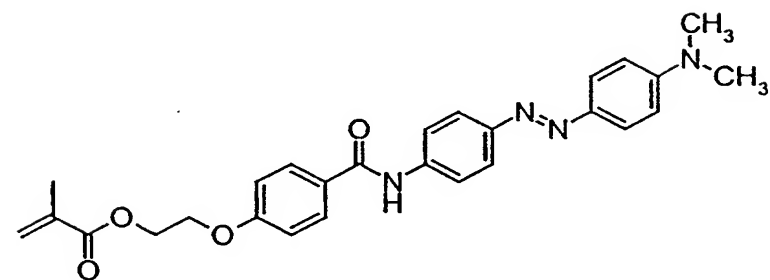
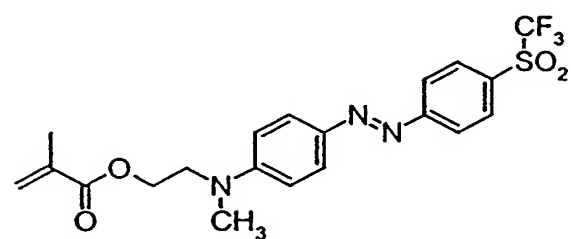
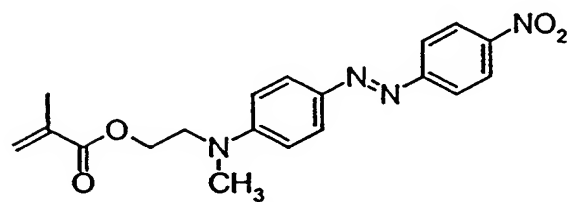
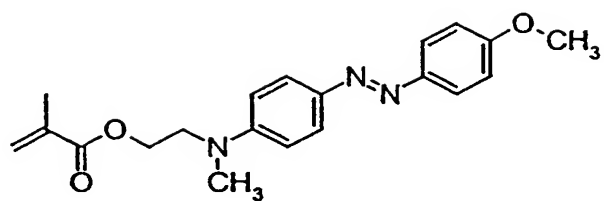
R^1 für Wasserstoff und besonders bevorzugt für Methyl steht.

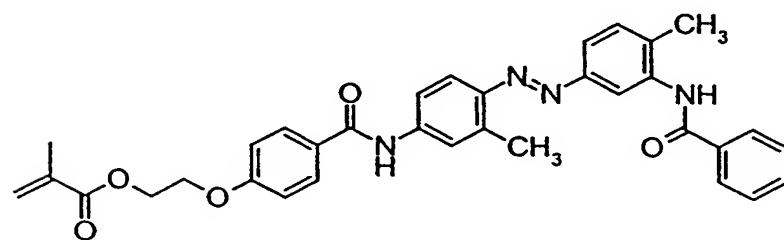
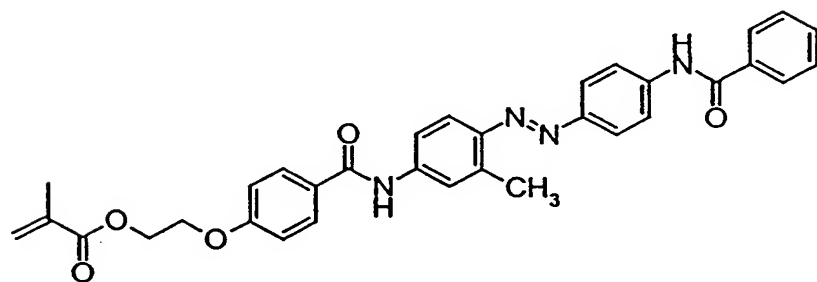
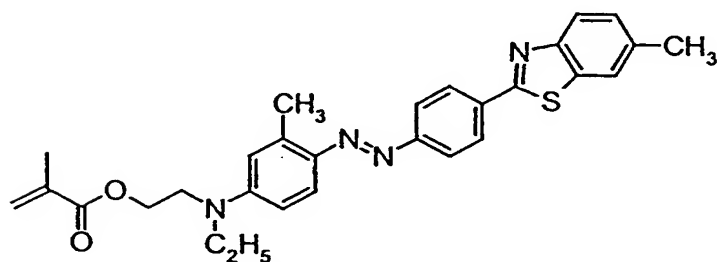
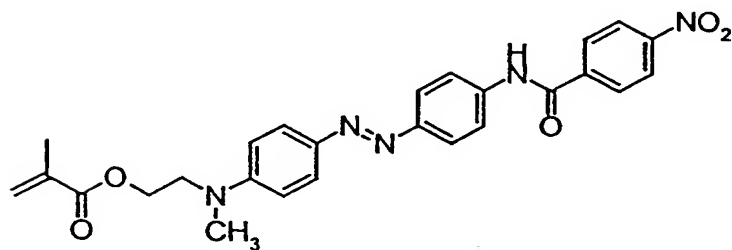
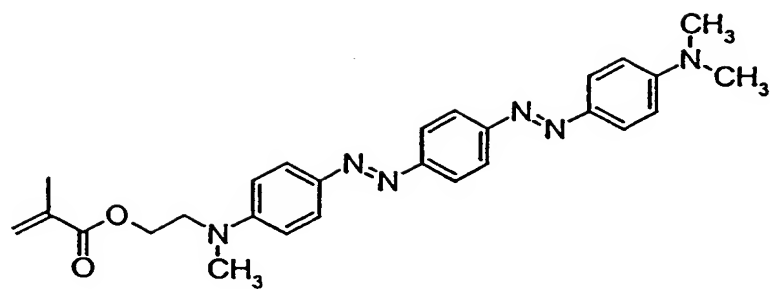
25

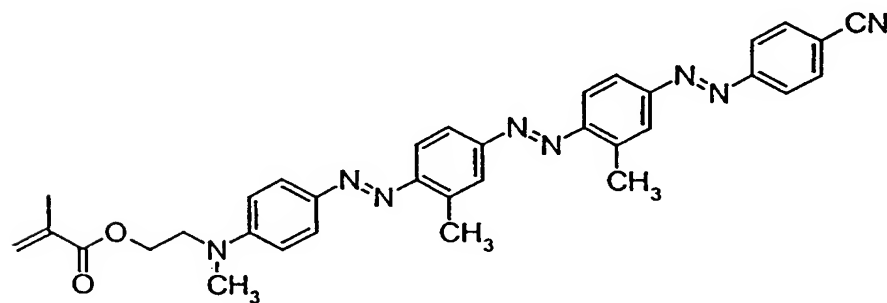
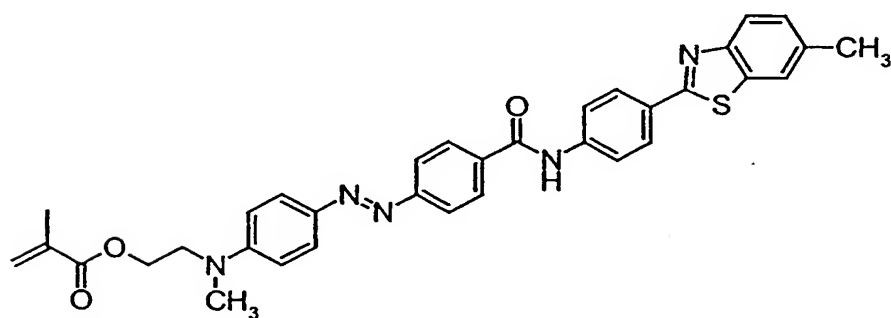
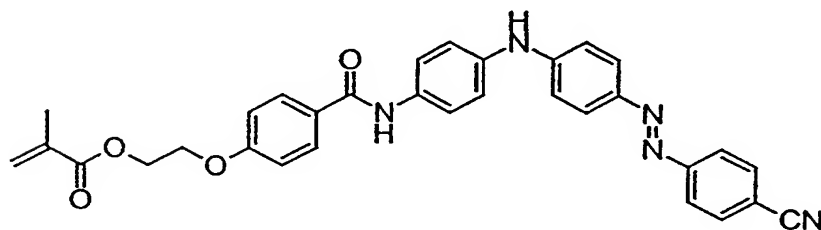
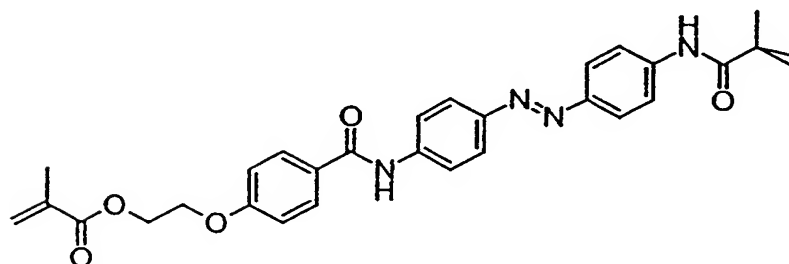
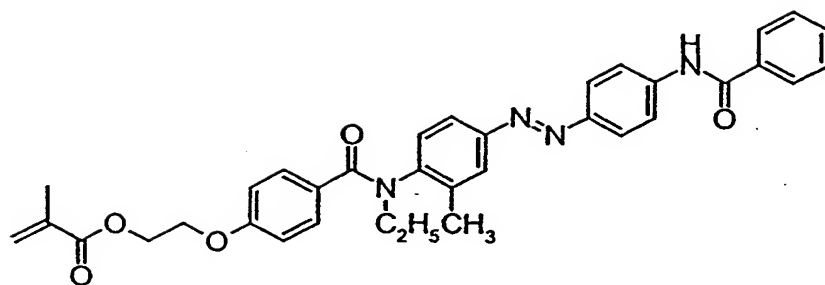
Im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt verwendete Farbstoff-tragende Monomere (Ia) sind:

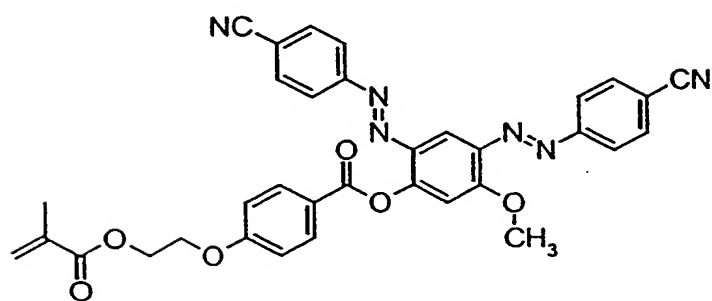
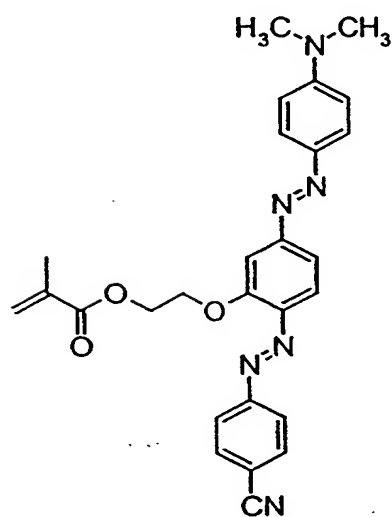
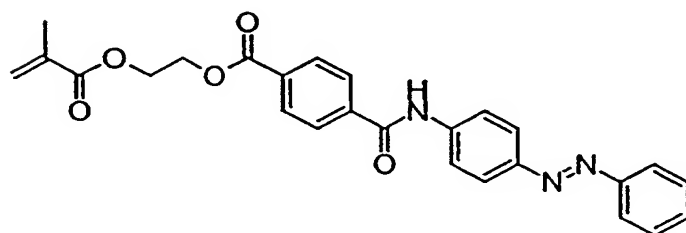
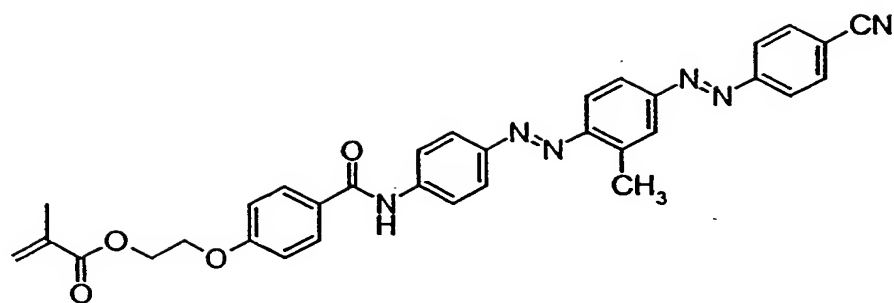


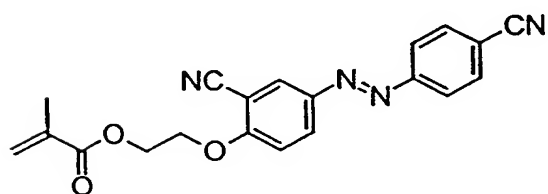
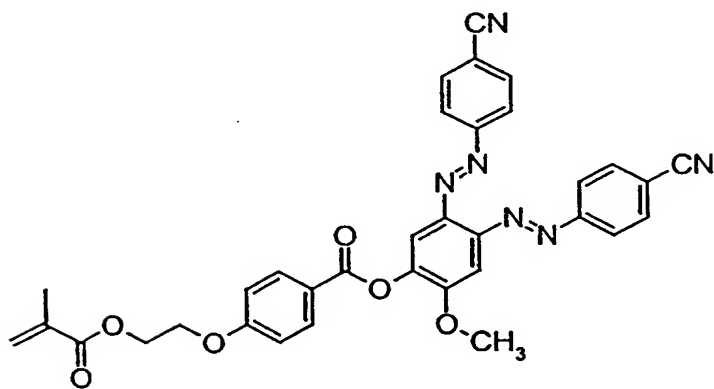
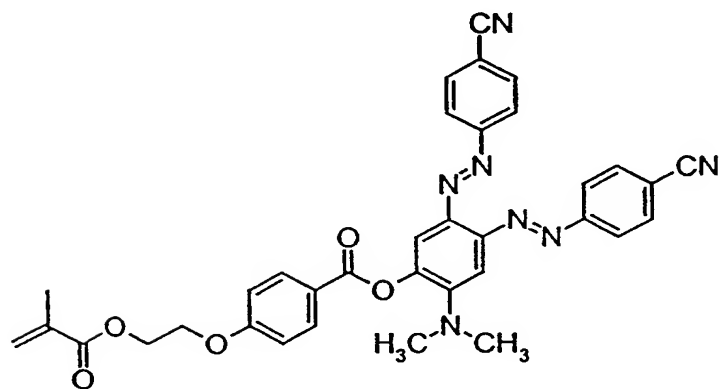
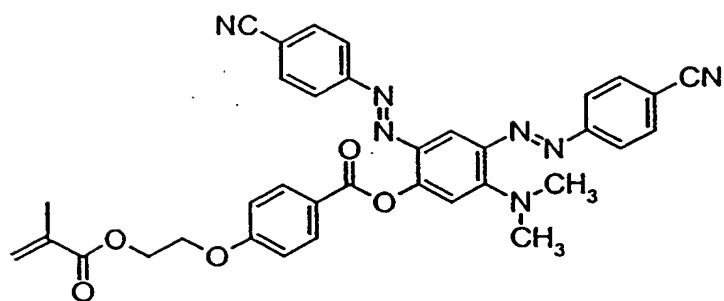


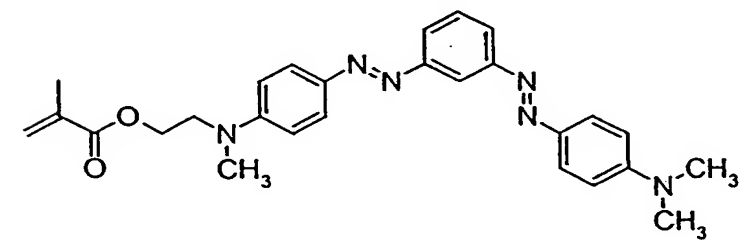
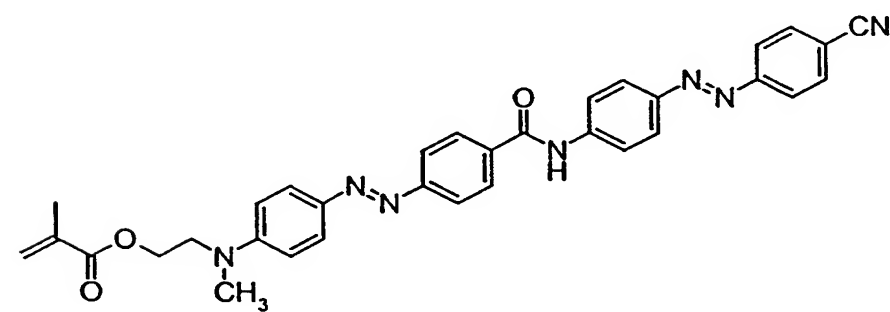
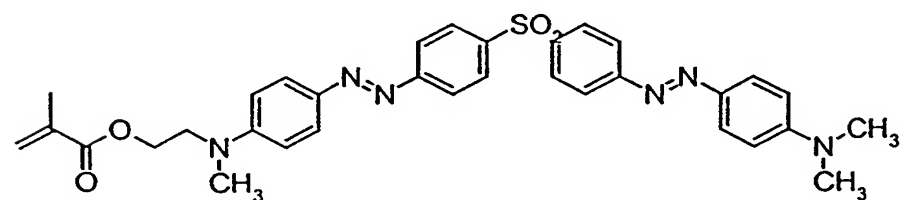
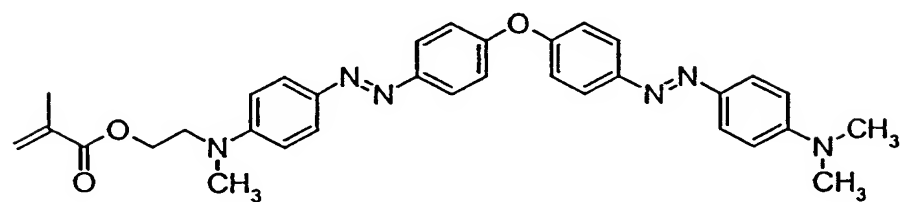
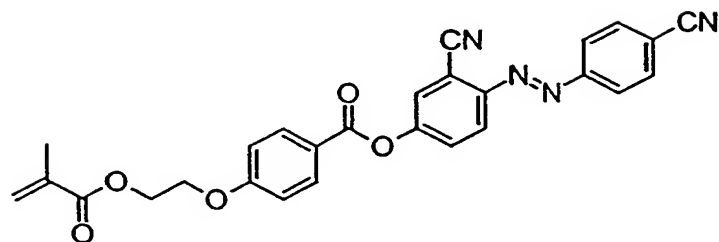
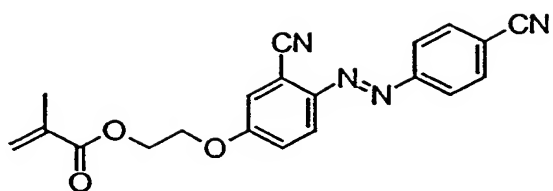


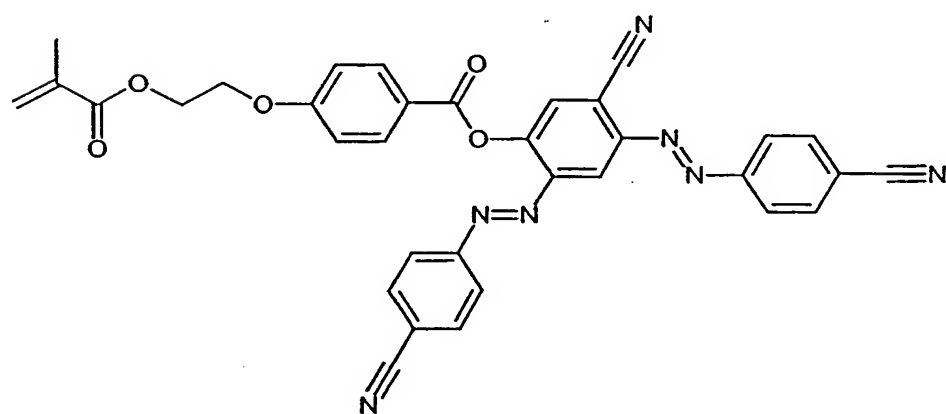
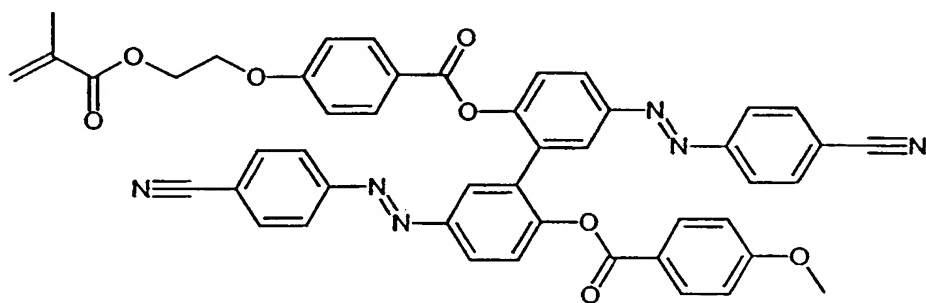
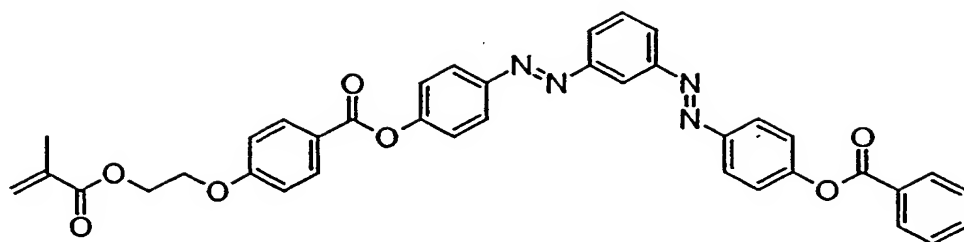


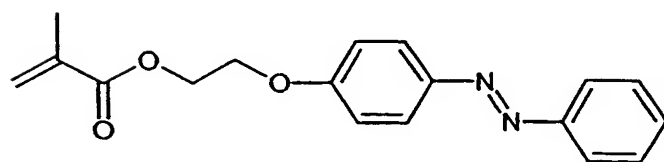
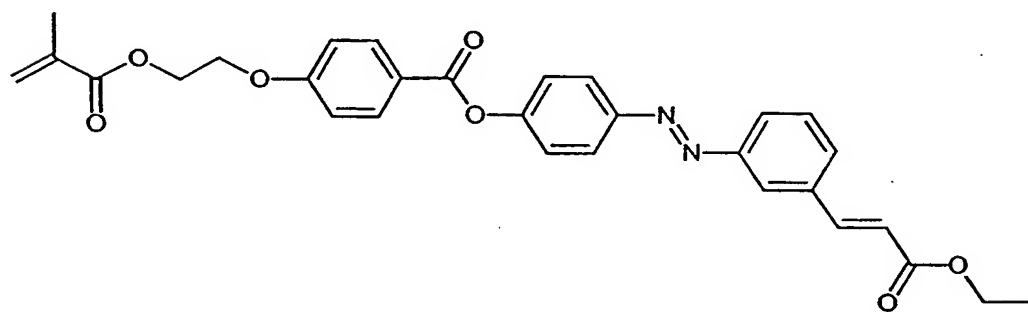
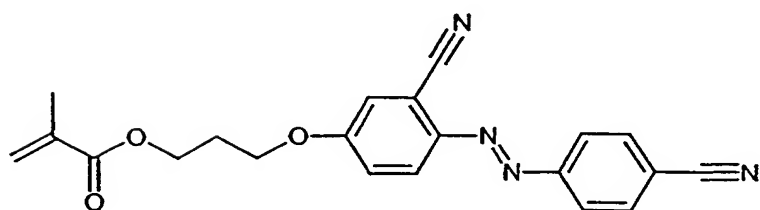
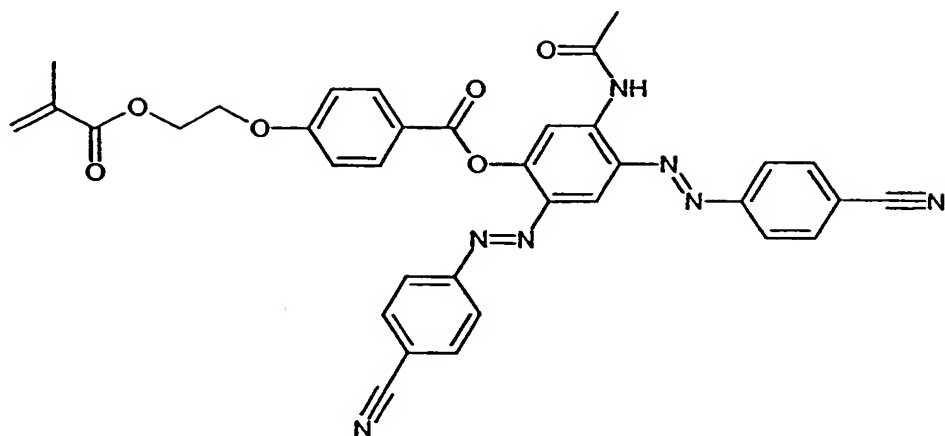




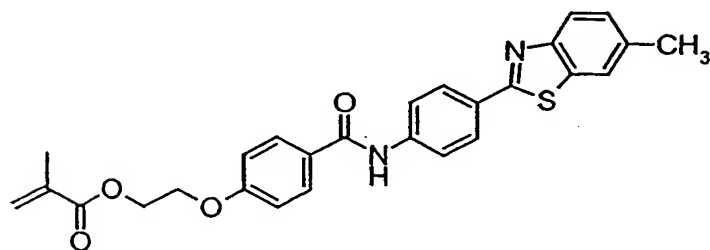
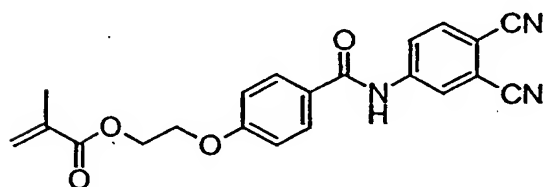
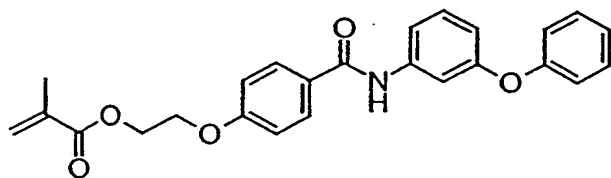
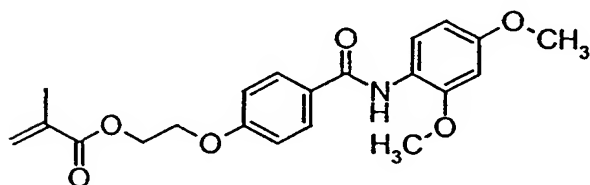
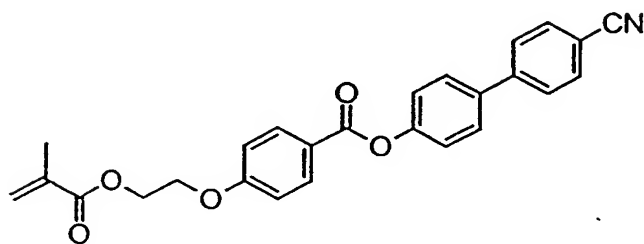
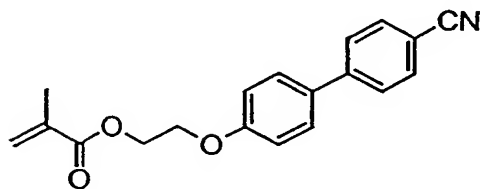


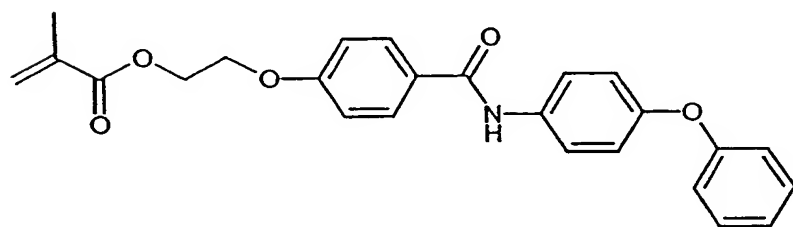
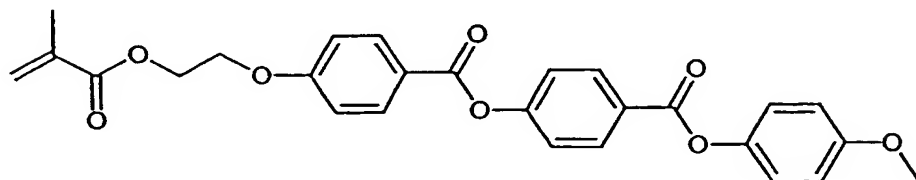
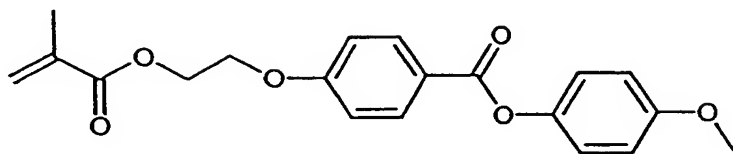




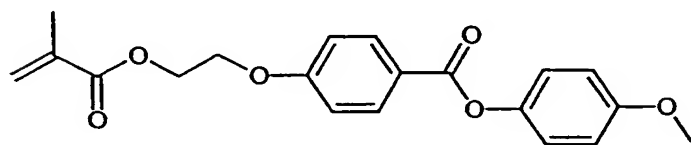
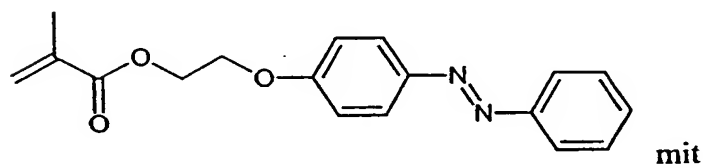


Im Verfahren besonders bevorzugt verwendete formanisotrope Monomere (IIa) sind:

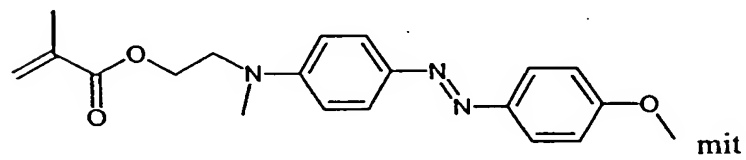


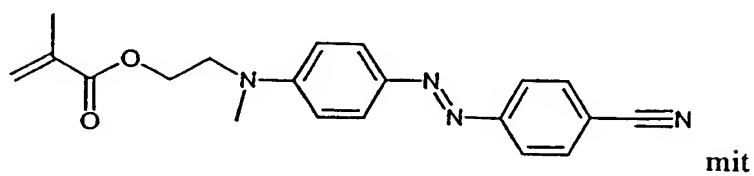
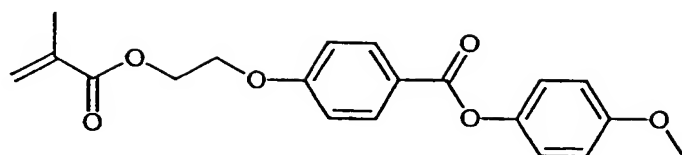


Im Verfahren besonders bevorzugt eingesetzte Kombinationen sind:

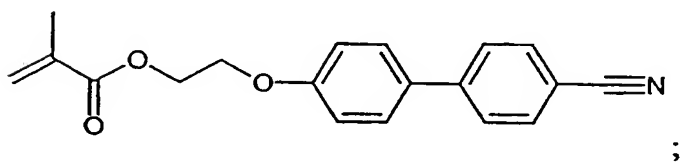
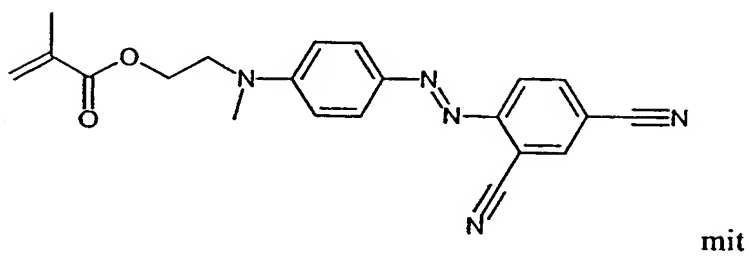
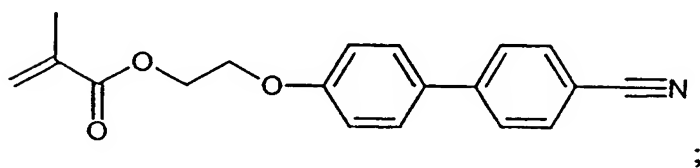


5

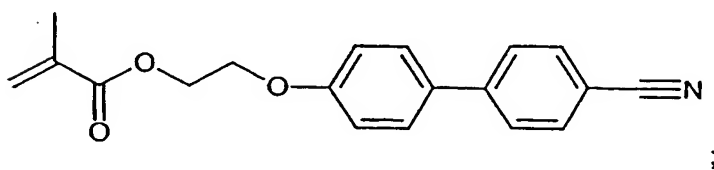
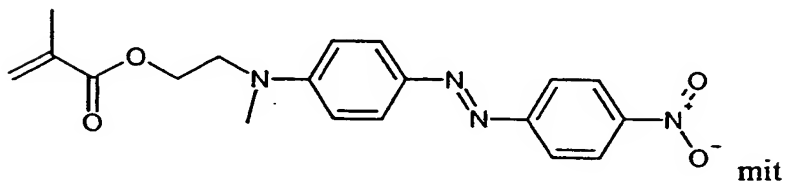


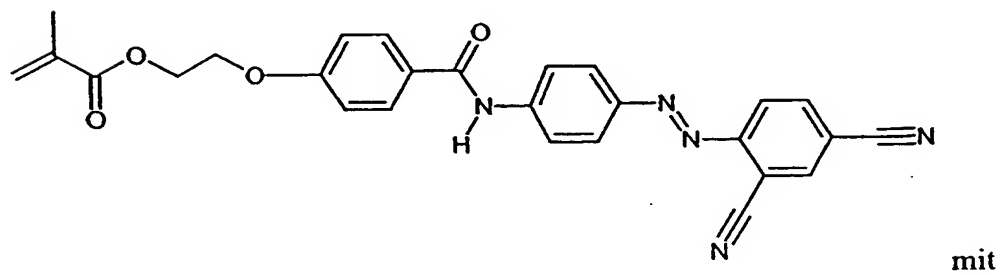
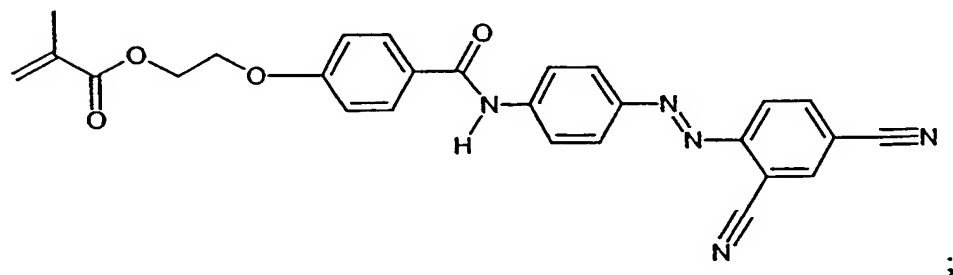
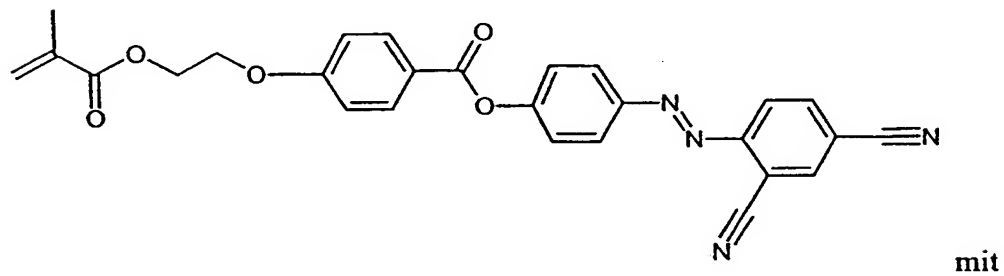
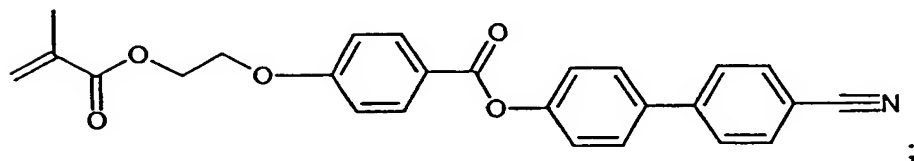
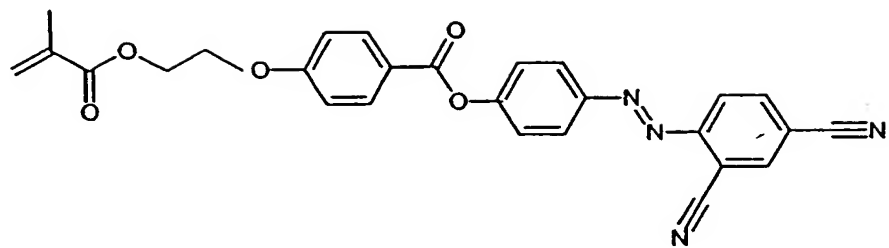


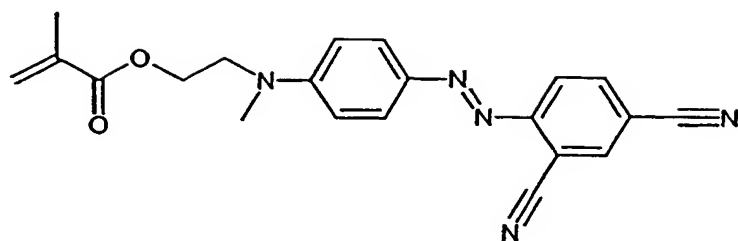
5



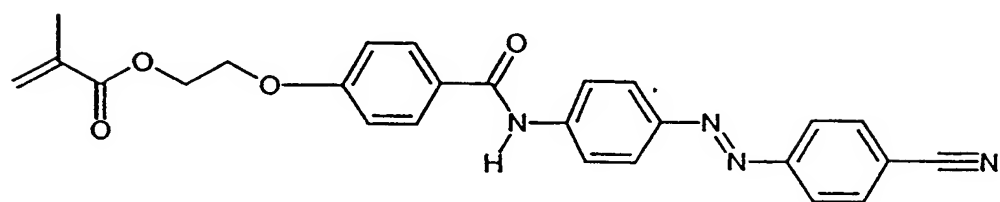
10



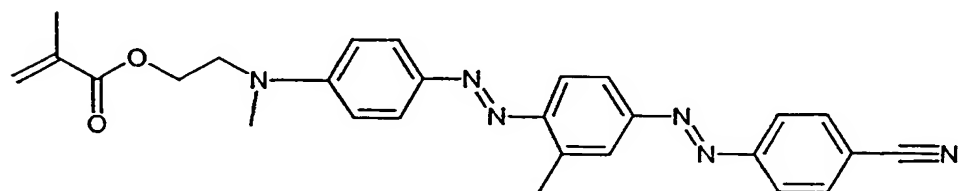




;

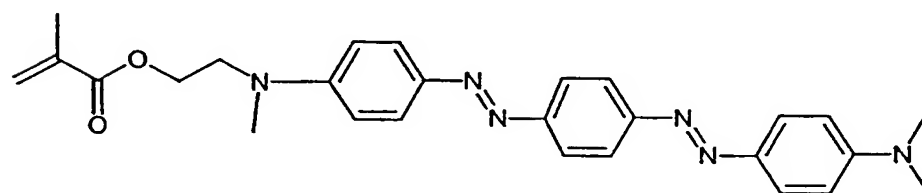


mit

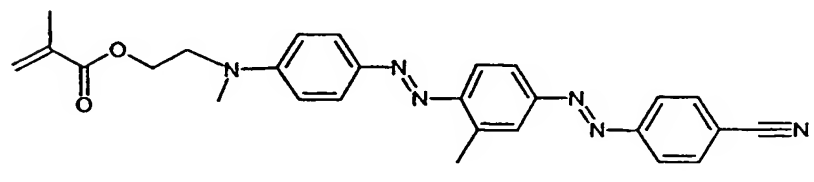


;

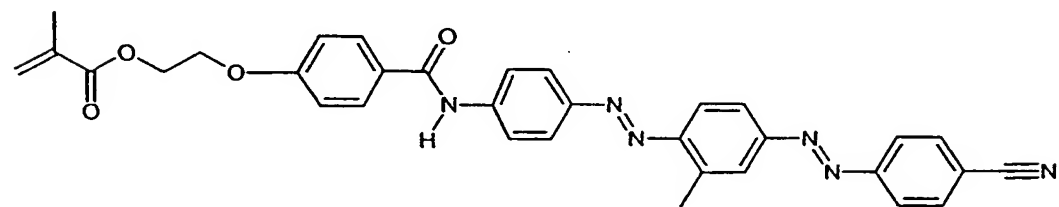
5



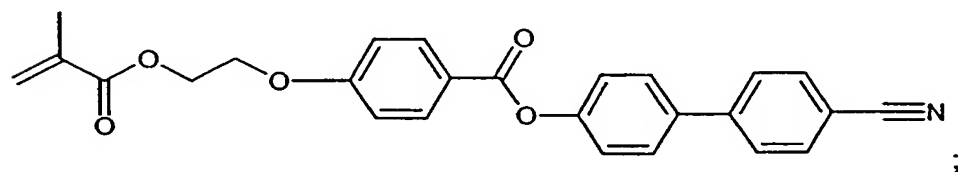
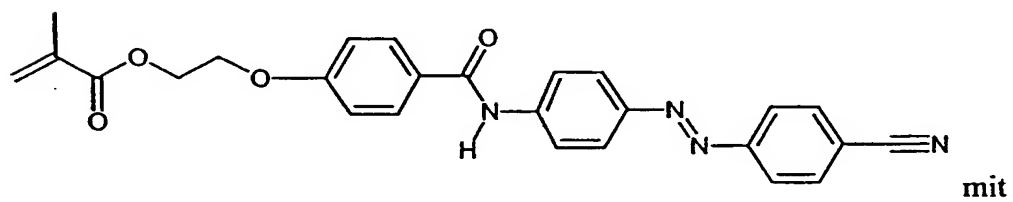
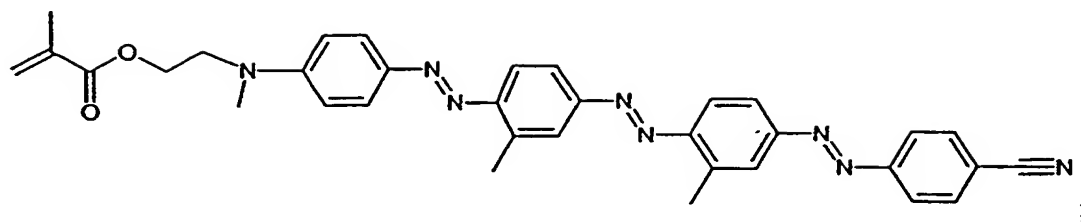
mit



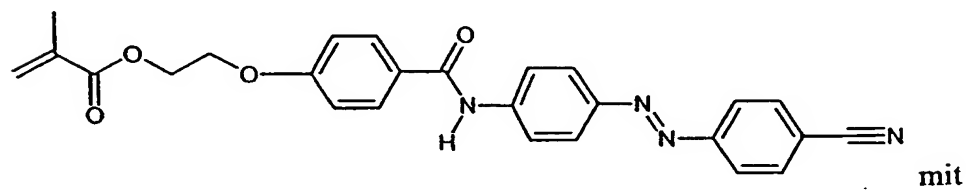
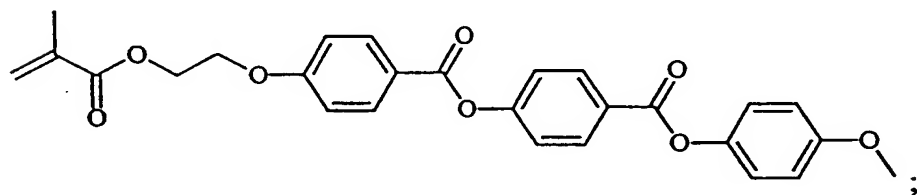
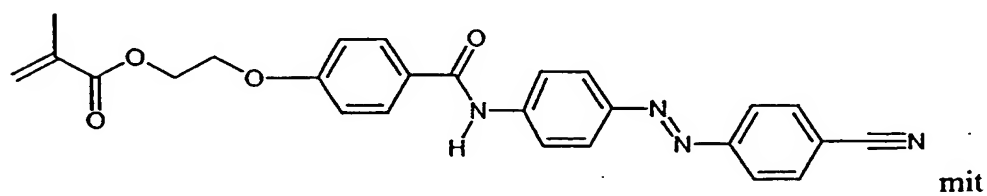
;

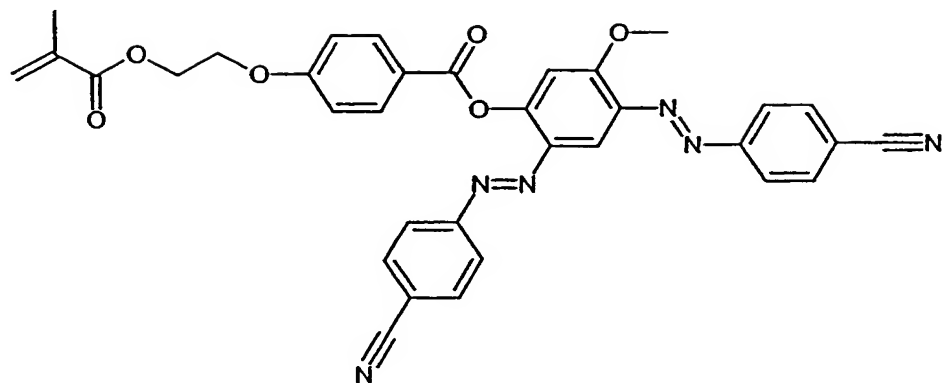


mit

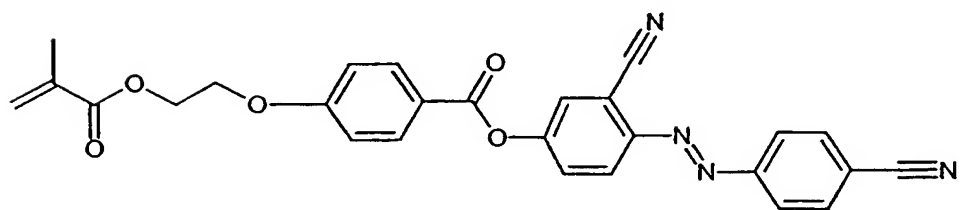


5

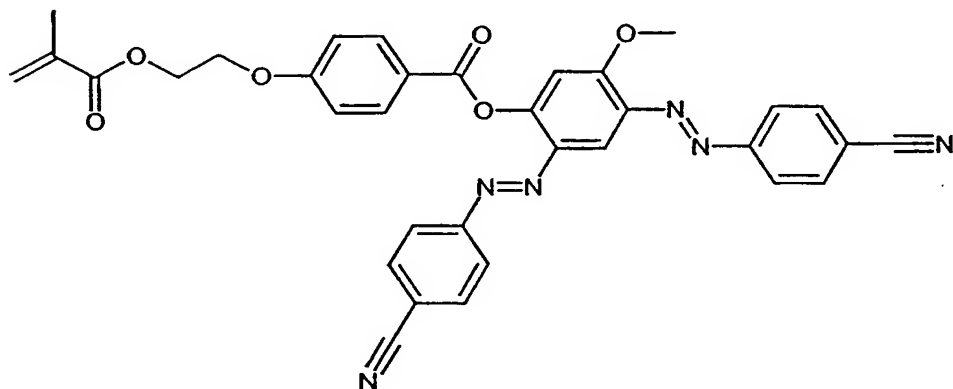




;

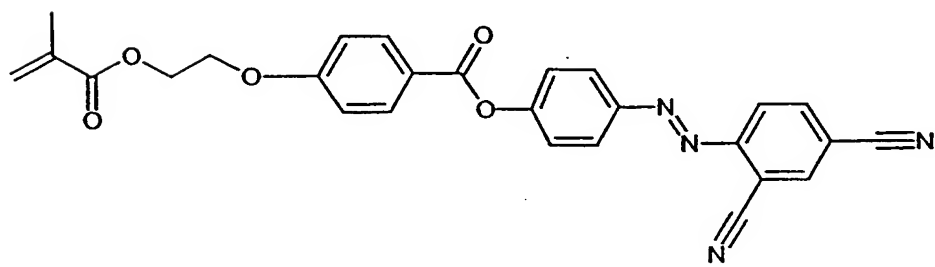


mit

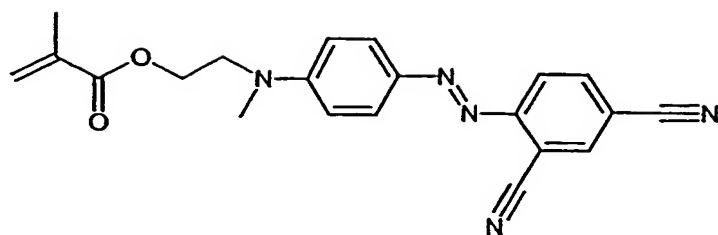


;

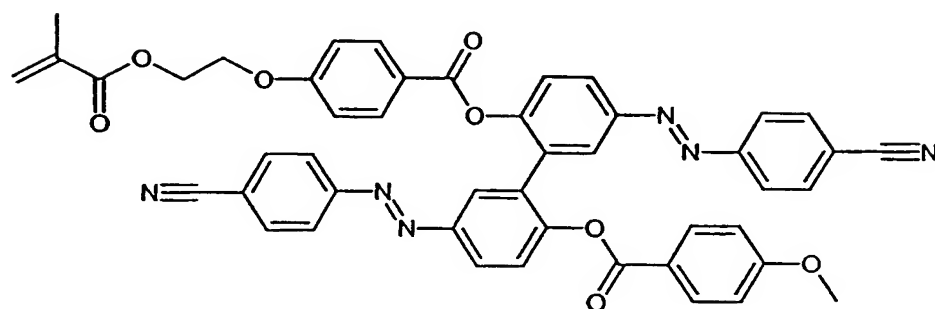
5



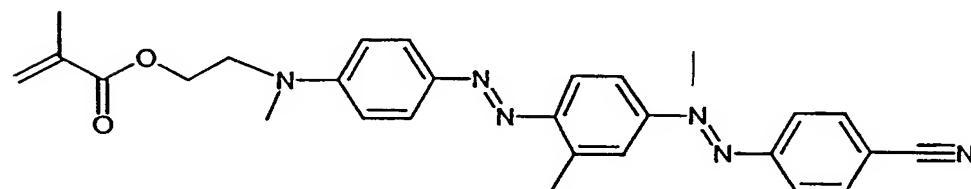
mit



;



mit



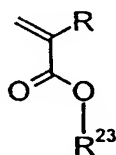
5

Neben diesen funktionalen Bausteinen (Ia) und (IIa) können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Oligo- oder Polymeren auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an Farbstoffbausteinen, dienen. Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere Eigenschaften der Oligo- oder Polymeren verantwortlich sein, z.B. die Glasübergangstemperatur, Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

10

Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomeren Acryl- oder Methacrylsäureester der Formel (IIIa)

15



(IIIa),

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

- 5 R²³ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Polyacrylate und Polymethacrylate
enthalten dann vorzugsweise als wiederkehrende Einheiten solche der Formeln (Ia),
10 vorzugsweise solche der Formeln (Ia) und (IIa) oder der Formeln (Ia) und (IIIa) oder
solche der Formeln (Ia), (IIa) und (IIIa).

Es können auch mehrere der wiederkehrenden Einheiten der Formel (Ia) und/oder der
wiederkehrenden Einheiten der Formeln (IIa) und/oder (IIIa) vorhanden sein.

15

Das Mengenverhältnis zwischen Ia, IIa und IIIa ist beliebig. Bevorzugt beträgt die
Konzentration von Ia je nach Absorptionskoeffizienten von Ia zwischen 0,1 und
100 % bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen Ia und IIa
beträgt zwischen 100:0 und 1:99, bevorzugt zwischen 100:0 und 30:70, ganz beson-
20 ders bevorzugt zwischen 100:0 und 50:50.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymere und Oligomere besitzen
vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40°C. Die Glasüber-
gangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromoleku-
25 laren Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymere und Oligomere besitzen
eine als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vor-
zugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie
30 (geeicht mit Polystyrol).

Pfropfpolymere werden hergestellt durch radikalische Anbindung von Monomeren (Ia), die die Farbstoffgruppe der Formeln (I) tragen sowie gegebenenfalls zusätzlich von Monomeren (IIa), die die formanisotropen Gruppen der Formel (II) tragen und/oder gegebenenfalls zusätzlich von Monomeren der Formel (IIIa) an oligo- oder polymere Grundsysteme. Solche Grundsysteme können die verschiedenartigsten Polymeren sein, z.B. Polystyrol, Poly(meth)acrylate, Stärke, Cellulose, Peptide. Die radikalische Anbindung kann erfolgen durch Bestrahlung mit Licht oder durch Verwendung von Radikale erzeugenden Reagenzien, z.B. Tert.-butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Azodisobutyronitril, Wasserstoffperoxid/Eisen(II)-salze.

10

Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln I untereinander oder der Formeln Ia und IIa untereinander so eingestellt, dass die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, dass bei Bestrahlung mit Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nicht photochromen Seitengruppen bewirkt wird.

20

Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der Formel Ia oder zwischen denen der Formeln Ia und IIa Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, dass die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel I eine gleichgerichtete - sogenannte kooperative - Umorientierung der anderen Seitengruppen Ia und/oder II bewirkt.

25

Alle in dem erfindungsgemäßen Verfahren beanspruchten Polymere und Monomere sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Weiterhin ist Gegenstand der Anmeldung die Verwendung dieser Stoffe in physikalischen Verfahren. Alle in der Anmeldung genannten Polymere, Oligomere und Monomere und deren Verwendung für DVD-

30

Speicher, gegebenenfalls mit Doppelbrechung als Meßsignal sind ebenfalls Gegenstand der Anmeldung.

5 In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden (Δn bis 0.4). Als optisch isotrop werden Polymerproben verstanden, die nicht optisch trüb sind, d.h. die bei Lichtstreuexperimenten mit Licht einer Wellenlänge im Bereich zwischen 380 und 820 nm keine merkliche Lichtstreuung aufweisen.

10 Hierunter wird verstanden, daß das Verhältnis zwischen der Summe der gestreuten Lichtintensität und der einfallenden Lichtintensität kleiner als 10^{-3} , bevorzugt kleiner 10^{-4} , besonders bevorzugt kleiner 10^{-5} und ganz besonders bevorzugt kleiner 10^{-6} ist.

15 Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Polymeren oder Oligomeren Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften moduliert.

20 Als Licht wird polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande, vorzugsweise im Bereich der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande der wiederkehrenden Einheiten der Formel Ia liegt.

25 Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DE-A 276 297, DE-A 3 808 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987).

30 Die Herstellung von Filmen, Folien, Platten und Quadern gelingt, ohne dass aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoaten, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten

bringen oder einfach als selbsttragendes Material durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme, Folien, Platten und Quader lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von $>100 \text{ K/min}$, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssigkristallinen Polymeren oder Oligomeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

Als Substratmaterialien sind optisch transparente Materialien geeignet, z.B. Glas oder Thermoplasten, bevorzugt Polycarbonat. Wird die Information nicht durch das Substrat, sondern durch die Schutzschicht eingeschrieben und ausgelesen, so muß das Substratmaterial nicht mehr die Forderung nach optischer Transparenz erfüllen.

Es kann auch zweckmäßig sein, die Abdeckschicht, die den lichtaktiven Polymerfilm gegen mechanische Beschädigungen schützt, in ihrer Massendichte fein an die Massendichte dieses Polymerfilms anzupassen, bevorzugt auf einen verbleibenden Unterschied von weniger als $0,5 \text{ g/cm}^3$, besonders bevorzugt auf weniger als $0,1 \text{ g/cm}^3$ und ganz besonders bevorzugt auf weniger als $0,05 \text{ g/cm}^3$. Wenn nämlich das Fließverhalten der Abdeckschicht geeignet optimiert ist, folgt diese Schicht der beim Einschreiben erzwungenen Topographieänderung der Grenzfläche zwischen Speichermedium und Abdeckschicht vollständig und es entstehen keinerlei Hohlräume im Interface. Dann aber existiert nach dem Einschreiben keinerlei rücktreibende Kraft, durch die die eingeschriebene Grenzflächen-Topographie wieder eingeebnet oder in anderer Weise verändert würde. Mit anderen Worten, die als Grenzflächen-Topographie eingeschriebene Information ist extrem lagerungsstabil.

Als optisches Meßsystem zum Auslesen der in das Speichermedium eingeschriebenen topographischen Information ist im Grundsatz jedes optische Abbildungssystem geeignet, dessen Bildhelligkeit stark von der Höhenkoordinate und/oder der lokalen Orientierung des abgebildeten Grenzflächenelementes abhängt. Z.B. können Messmethoden zum Einsatz gelangen, wie sie in optischen Profilometern z.B. der Fa. Rodenstock oder in konfokalen Laserscanning-Mikroskopen z.B. der Fa. Leica

Mikrosysteme zu finden sind, wobei bei letzteren natürlich alle Bauelemente, die zum Scannen des Laserstrahls nötig sind, entfallen können.

5 Der Kontrastmechanismus kann sowohl auf dem Prinzip der Interferenz beruhen, zwischen Strahlungsanteilen die aus unterschiedlich tief liegenden Teilen des erfassten Probenflecks herrühren, als auch auf primär geometrisch-optischen Effekten, z.B. dem Neigungskontrast: Die stark gegenüber der Horizontalen geneigten Oberflächenanteile des erfassten Probenflecks lenken die reflektierte Strahlung in Raumwinkelbereiche, die von der Messoptik nicht mehr erfasst werden, und das Reflexionsbild
10 der oberflächemodifizierten Probenstelle wird dunkel.

Die Medien, die dem beschriebenen Speicherverfahren unterzogen werden können, sind aus mindestens einem Substratmaterial (aus Kunststoffen, z.B. Polycarbonat, PMMA, cyclische Polyolefine, Polycarbonat-Copolymeren) etc. und mindestens
15 einer funktionellen Deckschicht der beschriebenen funktionellen Speicherschicht aufgebaut. Zudem können sich zwischen den Substratschichten und den Funktionsschichten, sowie auf der Funktionsschicht noch zusätzliche nichtmetallische Zwischen-/Deckschichten befinden.

20 Es ist bereits in der Literatur beschrieben, dass es bei der Materialklasse der photoadressierbaren Polymere, zu denen auch die weiter oben beschriebenen Polymere gezählt werden können, beim Schreiben von holographischen Gittern Oberflächen-
gitter erzeugt werden können (C.Barret. P. Rochon and A. Natansohn. *J. Chem. Phys.* 109 (4), 1505 (1998), D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L.Li and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*
25 66 (10), 1166 (1995), N. Holme, L. Nikolova, P.S. Ramanujam and S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1518 (1997)): Bei der Überlagerung zweier linear polarisierter Laserstrahlen resultiert ein Interferenzmuster. Befindet sich eine Probe an Stelle dieses Interferenzmusters, so können Polymere gefunden werden, die diesem Lichtmuster mit einer Modifikation der Oberfläche folgen.

30

Es muß als ausgesprochen überraschend bezeichnet werden, dass es gelingt, allein durch lokale Bestrahlung mit einem einzelnen stark fokussiertem Licht, der scannend über die Oberfläche geführt wird, die Oberflächentopographie lokal so stark zu verändern, dass sie danach mit einem optischen Meßsystem sicher ausgelesen werden
5 kann, ohne dass die Funktionsschicht dabei zerstört wurde. Derartig hohe Kontraste waren bisher nur z.B. durch Laserablation bzw. durch Verdampfen von beispielsweise Farbstoffschichten in CD-R Anwendungen möglich.

Ausschlaggebend für die Funktionsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens sind
10 lichtinduzierte Reorientierungen der an das Polymerrückgrat befestigten Seitenketten. Bei Absorption der einfallenden Lichtquanten kommt es zu Konfigurationsänderungen der beteiligten und benachbarten Moleküle (Trans-Cis-Trans-Isomerisierungszyklen der Azofarbstoffe, kooperative Mitbewegung der angrenzenden mesogenen Gruppen). Die einfallende Lichtenergie wird also zu einem großen Teil dazu
15 verwendet, dass die Moleküle sich in einer neuen Konfigurationslage einfinden. Die zudem während der Absorption freiwerdende Wärme scheint den Umlagerungseffekt zu unterstützen. Dadurch entstehen je nach Führung der Bestrahlung „wurst“ oder „kugelartige“ Aufwölbungen, die bei optimierter optischer Abtastung einen deutlichen neigungsbedingten lokalen Signalabfall erzeugen.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Einschreiben digitaler Informationen z.B. auf CD-R-ähnliche Kunststoffscheiben mit ähnlichen Schreibgeschwindigkeiten und Speicherdichten wie bei der CD-R, aber mit dem Vorteil der gesicherten
25 Langzeitstabilität, da die Lesbarkeit der eingeschriebenen Information nur durch eine äußere Beschädigung der Speicherplatte beeinträchtigt werden kann. Eine Veränderung der eingeschriebenen Strukturierung in der Oberflächentopographie ist nur durch Erwärmen dieser Schicht bis in die Nähe ihrer Glasatemperatur möglich. Durch die Polymerarchitektur liegt die Glasatemperatur deutlich über 100°C, vorzugsweise über 150°C, so dass durch sachgemäße Lagerung der Speicherplatte ein thermisches
30 Löschen vermieden werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der gegenüber den bisher kommerziell genutzten Verfahren deutlich verbesserte Signalhub beim optischen Auslesen der Information. Wie bereits weiter oben beschrieben, ist der Signalhub so groß, dass beispielsweise der Verwendung eines konfokalen Ausleseverfahrens auf eine zusätzliche Reflexionsschicht verzichtet werden kann.

Die Erfindung beschreibt dementsprechend ein Speicherverfahren, bei dem ein Speichermedium, bestehend aus mindestens einer Substratschicht und mindestens einer Aufzeichnungsschicht durch einen fokussierten Laserstrahl, der beispielsweise im Dauerstrich-, oder Pulsbetrieb scannend über die Probenoberfläche geführt werden kann und der je nach Schichtaufbau bei Mehrfachschichten auf die jeweilige Funktionsschicht fokussiert werden kann, zur Speicherung von digitaler binärer, oder nichtbinärer Information unterzogen werden kann. Alternativ kann auf das Scannen des Lasers verzichtet werden, falls auf eine andere Weise für eine Relativbewegung zwischen Medium und Laserspot, beispielsweise durch ein Rotieren des Mediums, gesorgt wird.

Die Schichtdicke der Funktionsschicht liegt je nach der spezifischen Absorption (Extinktion pro Schichtdicke) der Schicht in einem Bereich zwischen 0,05 und 100 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 10 μm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 2 μm . Die Schichtdicke kann entweder aus der in einem vorausgegangenen Messvorgang bestimmten spezifischen Absorption und der Extinktion der Funktionsschicht oder mechanisch (durch Beschädigung der Schicht und Abtasten mit einem Profilometer, z.B. Firma Tencor) bestimmt werden.

Die Schichtdicke der mindestens einen Schutzschicht liegt in einem Bereich zwischen 0,1 und 1000 μm , bevorzugt zwischen 0,1 und 100 und äußerst bevorzugt zwischen 0,5 und 10 μm .

Bei der Wellenlänge des Lasers, der zum Einschreiben der Oberflächentopographie verwendet wird, befindet sich die optische Dichte der Funktionsschicht in einem

Bereich zwischen 0,3 und 20, bevorzugt zwischen 0,5 und 10, besonders bevorzugt zwischen 0,7 und 8 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 5.

Die Intensität des Lasers, der zum Schreiben verwendet wird, liegt im Bereich der
5 Leistungen kommerzieller Laserdioden: Es werden Intensitäten zwischen 150 μ W und 100 mW, bevorzugt zwischen 500 μ W und 50 mW, besonders bevorzugt zwischen 750 μ W und 30 mW und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 mW und 20 mW, verwendet. Wird der gleiche Laser auch zum Lesen eingesetzt, so muß
10 dessen Intensität geringer sein, als die Intensität beim Schreiben, bevorzugt um einen Faktor 10, besonders bevorzugt um einen Faktor 100 und ganz besonders bevorzugt um einen Faktor 1000.

Wird zum Lesen der Information ein Laser gewählt, dessen Wellenlänge nicht im
Absorptionsbereich der Farbstoffe der Polymere liegt, so kann die Leistungsdichte
15 des Lesestrahls sogar höher sein als die des Schreiblasers. Da die maximal zulässige Lesegeschwindigkeit bei den aktuell kommerziellen Systemen bereits durch das Quantenrauschen des Messsignals begrenzt ist, bedeutet dies, dass man bei dem erfindungsgemäßen System die Lesegeschwindigkeit durch den Einsatz eines leistungsstarken Leselasers deutlich erhöhen kann.

20

Je nach Wellenlänge des verwendeten Lasers erfolgt die Fokussierung des Laserstrahls durch kommerzielle bzw. speziell optimierte Linsensysteme und Objektive. Die Ausdehnung des Laserstrahls (volle Halbwertsbreite) liegt in einem Bereich zwischen 300 nm und 8 μ m, bevorzugt zwischen 300 nm und 950 nm, besonders
25 bevorzugt zwischen 350 nm und 800 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 380 nm und 650 nm.

Ferner ist dieser Effekt auch im optischen Nahfeld zu realisieren. In diesem Fall beträgt die Ausdehnung kleiner als 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm, ganz besonders
30 bevorzugt kleiner 10 nm.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Änderung der Oberflächentopographie der lichtaktiven Schicht des Speichermediums eine Vertiefung von mindestens 10 nm, besonders bevorzugt von mindestens 50 nm und ganz besonders bevorzugt von mindestens 100 nm bevorzugt.

5

Die im Verfahren erzeugte Vertiefung im Speichermedium weist eine an der ursprünglichen Oberfläche gemessene Breite in einer Richtung von weniger als 10 Mikrometer, bevorzugt von weniger als 5 Mikrometer und ganz besonders bevorzugt von weniger als 1 Mikrometer auf.

10

Im bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Signalhub im Speichermedium von mindestens Carrier/noise = 20 dB, besonders bevorzugt von mindestens 40 dB und ganz besonders bevorzugt von mindestens 60 dB eingeschrieben.

15

Carrier Noise ratio ist wie folgt definiert: $C/N = 20 \log (I_{\text{Signal}}/I_{\text{Rauschen}})$, wobei I_{Signal} = gemessenes Detektionssignal und I_{Rauschen} = Rauschlevel bedeutet.

20

Die Führung des fokussierten Laserstrahls geschieht beispielsweise durch Ablenkung des Laserstrahls durch einen Spiegel mit kontrollierbarer und steuerbarer Winkelstellung (Scanoptik) oder durch die Drehung des Substrates unter dem fokussierten Laserspot. Die Relativgeschwindigkeit zwischen Medium und Laserspot liegt in einem Bereich zwischen 0,01 m/s und 600 m/s, bevorzugt zwischen 0,2 m/s und 100 m/s, besonders bevorzugt zwischen 0,5 m/s und 75 m/s und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 m/s und 60 m/s.

25

Zur Detektion der lichtinduzierten Oberflächenmodifikation kann beispielsweise der identische Aufbau herangezogen werden, der auch zum Schreiben verwendet wurde. Hierzu kann beispielsweise die Leistungsdichte des Schreiblasers reduziert werden. Alternativ kann beispielsweise auch eine andere Laserquelle verwendet werden, bevorzugt Laser, die langwelliger emittieren als die Schreiblaser. Bevorzugt sind hier

30

Lesewellenlängen zu nennen, die mindestens 20 nm, besonders bevorzugt 50 nm und ganz besonders bevorzugt größer als 100 nm sind als die Schreibwellenlängen.

5 An flächenhaften Gebilden können in einem geeigneten Recorder-Aufbau dynamische Belichtungsexperimente durchgeführt werden. Dabei werden Lichtimpulse eines auf die Aufzeichnungsschicht fokussierten Lasers (des sog. Schreiblasers) verwendet, um lokal auf einer Kreis-, oder Spiralspur Informationen einzuschreiben. Die Wellenlänge des Schreiblasers liegt im Absorptionsbereich der Farbstoffmoleküle des Aufzeichnungsmaterials, bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 380$ nm und $\lambda =$
10 820 nm, besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 780$ nm und ganz besonders bevorzugt bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 385$ nm und $\lambda = 660$ nm.

Das mit dem Aufzeichnungsmaterial beschichtete Substrat dreht sich mit 60 bis
15 60000 U min⁻¹, bevorzugt mit 100 bis 10000 U min⁻¹, besonders bevorzugt zwischen 200 und 1000 U min⁻¹. Bei einer Pulsdauer des Schreiblasers von 4 ns bis 10 μ s, bevorzugt von 10 ns bis 1 μ s werden die Pulse in räumlichen Abständen von 0,3 bis 50 μ m, bevorzugt von 0,3 bis 10 μ m auf die Aufzeichnungsschicht gesetzt.

20 Die Ausgangsleistung des modulierbaren Schreiblasers liegt im Bereich von 0,15 bis 100 mW, bevorzugt zwischen 0,5 und 50 mW, besonders bevorzugt zwischen 0,75 und 30 mW und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 mW und 20 mW. Der Schreibstrahl wird auf die Aufzeichnungsschicht fokussiert, die aus der Lösung auf ein verspiegeltes Substrat aufgebracht wurde. Der Fokus-Durchmesser beträgt 0,30
25 bis 8 μ m, bevorzugt 0,30 bis 0,95 μ m, besonders bevorzugt 350 nm bis 800 nm und ganz besonders bevorzugt 380 nm bis 650 nm. Im Nahfeld ist der Fokus kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 10 nm. Im Lichtfokus werden Leistungsdichten bis zu 100 MW/cm² erreicht. Die Energiedichte eines Pulses liegt im Bereich von 1 mJ/cm² bis 100 J/cm². Die Polarisation des
30 Schreiblasers wird durch übliche Polarisations-elemente (Quarzoptik, LC-Elemente) vorgegeben und ist i.a. linear oder zirkular polarisiert, bevorzugt linear polarisiert.

Ein geeigneter Modulator setzt eine computergenerierte Spannungspulsfolge in ein Intensitätsmuster um, das die im Aufzeichnungsfilm vorhandene Anisotropie lokal in Stufen ändert.

5 Es wurde experimentell beobachtet, dass die Lichtpulse des Schreiblasers energieabhängig unterschiedliche Wirkungen auf die Polymerschicht haben:

1. Für kleine Pulsenergien werden durch die Lichtpulse Änderungen in der Höhe der Doppelbrechung des Aufzeichnungsmaterials induziert, wie bereits in
10 Le A 31 135 beschrieben. Diese Änderungen in der molekularen Orientierungsverteilung sind photonisch und/oder thermisch induziert.

2. Mit steigender Pulsenergie wurde festgestellt, dass das Licht des Schreiblasers eine zweite Wirkung auf die Aufzeichnungsschicht hat: Überraschen-
15 derweise kommt es zu einer Modifikation der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials. Der Laserpuls generiert eine kraterartige Form mit einer zentralen Vertiefung und Randaufhäufungen. Diese Oberflächenstruktur hat maximale laterale Ausdehnungen, die den Fokusedurchmesser um 10 bis 30 % über-
20 treffen. Die Profiltiefe nimmt mit der Pulsenergie zu und kann bis nahe an die Schichtdicke heranreichen, typischerweise bis zu 60 % bis 80 % der Schichtdicke.

Die Schwelle für die Energiedichte eines Lichtpulses, bei der die in Punkt 2 be-
25 schriebenen Oberflächeneffekte die typische Rauigkeit einer Oberfläche der Aufzeichnungsschicht von 2 bis 6 nm übersteigen, liegt zwischen 10 mJ/cm^2 und 100 J/cm^2 , bevorzugt zwischen 20 mJ/cm^2 und 10 J/cm^2 , und besonders bevorzugt zwischen 50 mJ/cm^2 und 1 J/cm^2 .

30 Als Aufzeichnungsmedium wird ein Schichtaufbau verwendet, der aus mindestens einer Substratschicht und mindestens einer Aufzeichnungsschicht besteht.

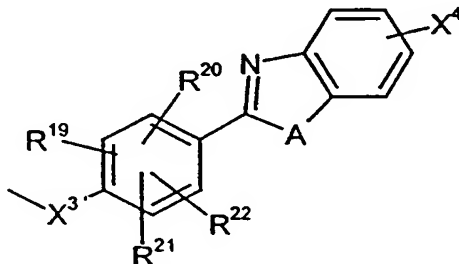
Die Präparation der Speichermedien erfolgt beispielsweise durch Spincoating einer Lösung des Polymers auf ein Substratmaterial. Hierzu werden übliche Lösungsmittel, wie THF, DMF herangezogen.

- 5 Die Erfindung beschreibt auch einen Einsatz derartig behandelter flächenhafter Gebilde im Bereich der optischen Bauelemente, beispielsweise als diffraktive Elemente.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren bevorzugt, die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

worin

15 $-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel



steht,

20 $X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$ steht

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

25

Bevorzugt stehen

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

X^4 für Wasserstoff oder Methyl,

5 A für S,

R^{19} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy

und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und
10 besonders bevorzugten Bedeutungen.

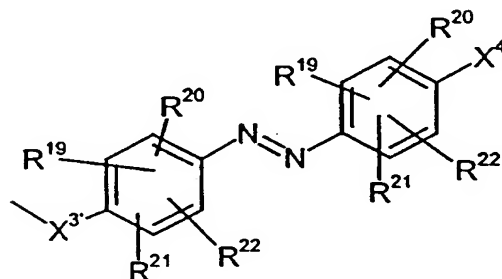
Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren
bevorzugt,

die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

15

worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel



20

steht,

$X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$, $-(C=O)-$, $-(N-R^5)-$, $-(CO-NR^5)-$ oder $C(R^6R^7)-$ steht

25 und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt stehen

5 $X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$ oder $-(N-R^5)-$,

X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro,

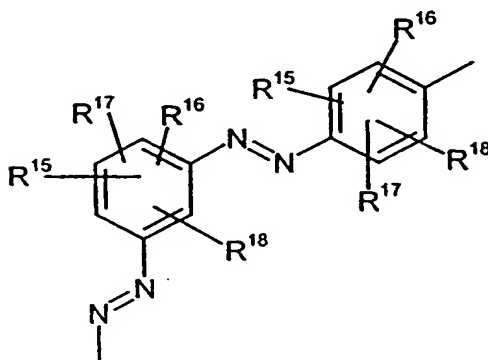
10 R^{19} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano

und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen.

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren bevorzugt, die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

worin

20 $-(X^{2'}-Ar^2)_y-$ für einen bivalenten Rest der Formel



steht

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

25

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt stehen

5

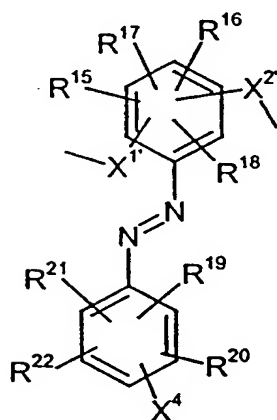
R^{15} bis R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei die Bedeutung in den beiden Ringen unterschiedlich sein kann.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist weiterhin die Verwendung von Polymeren bevorzugt, die mindestens eine Seitenkette der Formel (I) enthalten,

worin

$-(X^{1'}-Ar^1)-X^{2'}$ - für einen bivalenten Rest der Formel

15



steht,

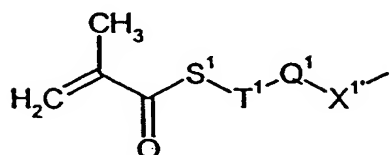
20 wobei $X^{1'}$ und $X^{2'}$ in m- oder p-Stellung zueinander stehen und $X^{1'}$ und die Azogruppe in o- oder p-Stellung zueinander stehen, und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen.

Diese Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt stehen

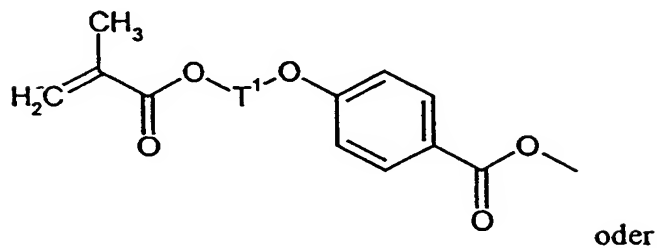
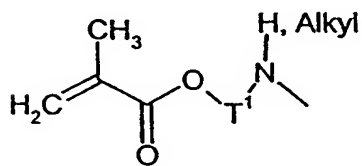
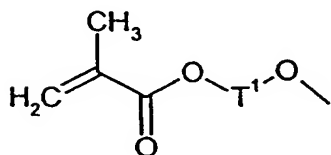
$X^{1'}$ für einen Rest der Formel

5



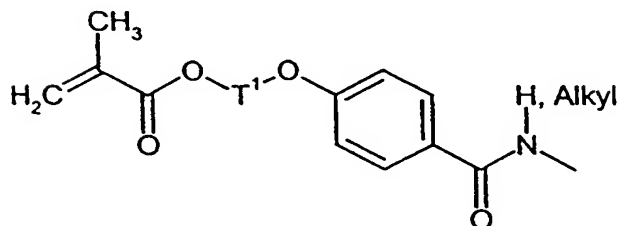
insbesondere für eine Rest der Formeln

10



oder

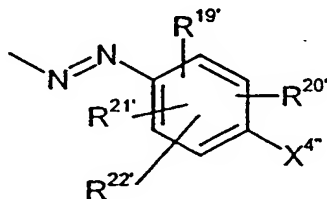
15



X^{2c} für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro, wobei X^4 besonders bevorzugt in p-Stellung zur Azo-Gruppe steht,

R^{15} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei einer der Reste R^{19} bis R^{22} für einen Rest der Formel



stehen kann, der besonders bevorzugt in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht,

worin

$X^{4''}$ für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro steht und

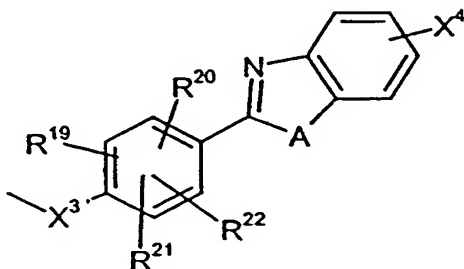
$R^{19'}$ bis $R^{22'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano stehen, und

S^1 , T^1 und Q^1 die oben angegebene allgemeine, bevorzugte und besonders bevorzugte Bedeutung besitzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia),
worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel

5



steht,

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$ steht

10

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I)

15

Bevorzugt stehen

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

20 X^4 für Wasserstoff oder Methyl,

A für S,

R^{19} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy

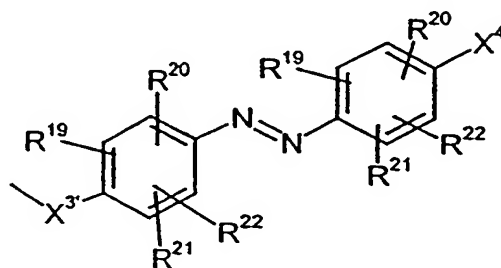
25

und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia), worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel

5



steht,

X^{3'} für -O-, -(SO₂)-, -(C=O)-, -(N-R⁵)-, -(CO-NR⁵)- oder C(R⁶R⁷)- steht

10

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I).

15

Bevorzugt stehen

X^{3'} für -O-, -(SO₂)- oder -(N-R⁵)-,

20

X⁴ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkoxy, Di-C₁- bis C₄-alkyl-amino, C₁- bis C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro,

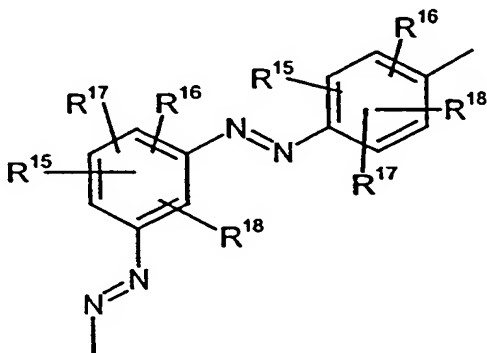
R¹⁹ bis R²² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano

25

und die anderen Reste besitzen die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia), worin

$-(X^2-Ar^2)_y-$ für einen bivalenten Rest der Formel



5

steht

und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

10

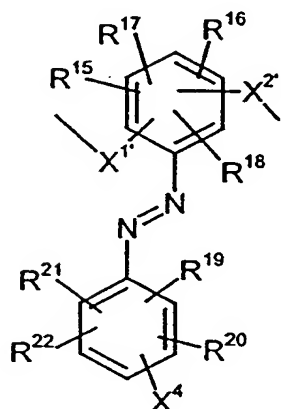
sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I).

Bevorzugt stehen

15 R¹⁵ bis R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei die Bedeutung in den beiden Ringen unterschiedlich sein kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomere der Formel (Ia), worin

-(X^{1'}-Ar¹)-X^{2'}- für einen bivalenten Rest der Formel



steht,

5

wobei X^{1'} und X^{2'} in m- oder p-Stellung zueinander stehen und X^{1'} und die Azogruppe in o- oder p-Stellung zueinander stehen, und die anderen Reste die oben aufgeführten allgemeinen, bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen besitzen,

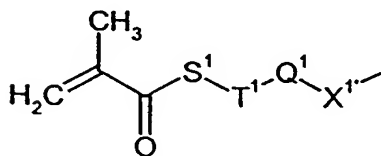
10

sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polymeren der Formel (I).

Bevorzugt stehen

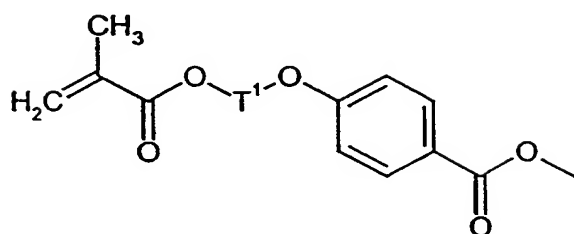
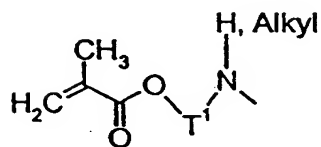
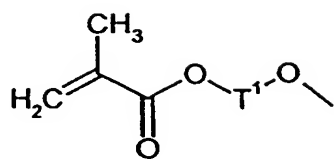
15

X^{1'} für einen Rest der Formel

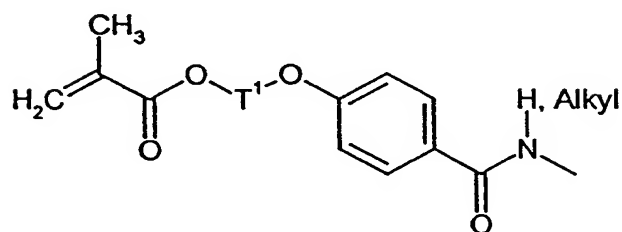


insbesondere für eine Rest der Formeln

20



oder

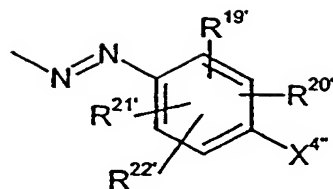


$X^{2'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

10

X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro, wobei X^4 besonders bevorzugt in p-Stellung zur Azo-Gruppe steht,

15 R^{15} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei einer der Reste R^{19} bis R^{22} für einen Rest der Formel



stehen kann, der besonders bevorzugt in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht,

5 worin

X^{4''} für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkoxy, Di-C₁- bis C₄-alkyl-amino, C₁- bis C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro steht und

10 R^{19'} bis R^{22'} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano stehen, und

S¹, T¹ und Q¹ die oben angegebene allgemeine, bevorzugte und besonders bevorzugte Bedeutung besitzen.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

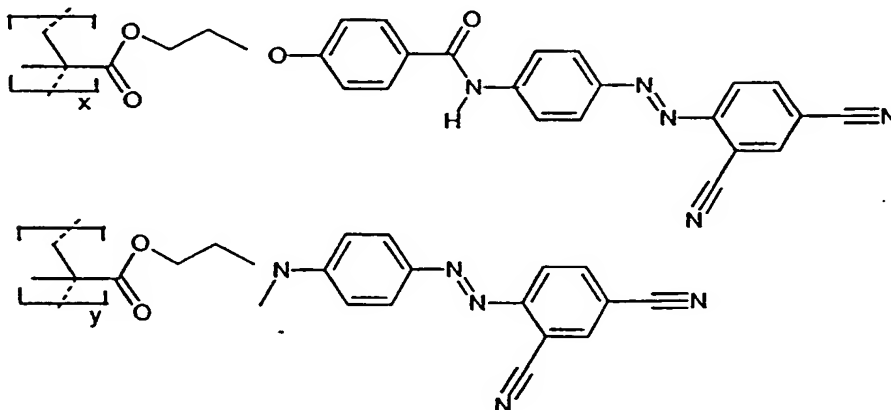
Beispiele

5

Beispiel 1

Dynamische Schreibexperimente in einem angepaßtem Recorderaufbau

- 10 Mit einem weiter unten beschriebenen Recorder wurden dynamische Belichtungs-
experimente an einem verspiegelten, mit einer (250 ± 30) nm dicken Schicht aus
Polymeren der Formel



15

benetzten Substrat vollautomatisiert durchgeführt. In die Aufzeichnungsschicht
wurde mit einer (Vorrichtung genau beschreiben) flächig eine Doppelbrechung von
0,1 eingeschrieben, wobei die Polarisationsrichtung der Vorbelichtung 45° zum
Radius einnahm. Das Substrat drehte sich mit 600 U min^{-1} . Bei einer Pulsdauer von
20 10 μs und einem computergesteuert einstellbaren Spurradius von 1,6 cm bis 4,9 cm
hatten dann die Speicherplätze Abstände von 10 bis 35 μm .

- Als Schreiblaser wurde ein diodengepumpter Nd:YAG-Laser (Fa. Coherent) eingesetzt, dessen zweite Harmonische (Wellenlänge 532 nm) einen akustooptischen Modulator (Fa. Isomet) durchlief und über eine Faser in den Recorder eingekoppelt wurde. Die Austrittsleistung nach der Faser betrug maximal 18 mW. Alternativ
- 5 könnte auch eine LASER-Diode verwendet werden, die direkt moduliert wird und auf diese Weise verschieden intensive LASER-Pulse generiert. Der Schreibstrahl durchlief einen dichroitischen Strahlteiler und wurde auf die Aufzeichnungsschicht fokussiert. Der Fokusedurchmesser betrug $(7 \pm 1) \mu\text{m}$. Die Pulsenergie wurde in 1000 äquidistanten Stufen von 0,1 bis 100 J/cm^2 computergesteuert variiert. Der Schreib-
- 10 laser war 45° zur Radialrichtung und 90° zur Vorbelichtungsrichtung der PAP-Schicht polarisiert. Der akustooptische Modulator setzte eine computergenerierte Spannungspulsfolge in ein Intensitätsmuster um, das die im Polymerfilm vorhandene Anisotropie lokal graduell löschte.
- 15 Im Recorder wurde eine Halbleiter-Laserdiode (Leselaser) der Wellenlänge 670 nm (Leistung 20 mW) über den dichroitischen Strahlteiler seitlich in den Schreibstrahlengang eingekoppelt und auf die informationstragende Spur der Aufzeichnungsschicht fokussiert. Der Fokusedurchmesser betrug $11 \mu\text{m}$. Das Licht des Leselasers wurde an der Aluminiumschicht des Substrates reflektiert und durchlief die Auf-
- 20 zeichnungsschicht doppelt. Ein polarisationsabhängiger Strahlteiler koppelte die depolarisierten Anteile des zurücklaufenden Lichts seitlich aus, so dass es von einer Photozelle detektiert werden konnte. Die Graustufen wurden über eine Elektronik mit Hochpaß-Glied sichtbar gemacht. Die Höhe der Intensitätsstufe wurde über die Energie des jeweiligen Schreibpulses eingestellt.
- 25 Es wurde beobachtet, dass es mit steigender Pulsenergie zu einer Modifikation der Oberfläche der Aufzeichnungsschicht kam. Die kraterartige Form, die der Laserpuls hervorrief, hatte eine Ausdehnung von $9 \mu\text{m}$ in Radialrichtung. Die Profiltiefe nahm mit der Pulsenergie zu. Bis zu Pulsenergien von 10 J/cm^2 (Intensität 1 MW/cm^2)
- 30 hatten die Modifikationen ein Ausmaß von maximal 3 nm. Dies entspricht der typischen Rauigkeit einer aus Lösung aufgeschleuderten Polymerschicht. Die Modi-

fikation der Aufzeichnungsschicht war bei der maximal verfügbaren Energie von 100 J/cm^2 (Intensität 10 MW/cm^2) so stark, dass ihre Form mit einem Atomkraftmikroskop (AFM) gut aufgelöst werden konnte. Die zentrale Vertiefung belief sich auf $(70 \pm 10) \text{ nm}$. Am Rand waren $(30 \pm 5) \text{ nm}$ hohe Aufhäufungen zu sehen.

5

Beispiel 2

Funktionsfähigkeit der Einschreib- und Ausleseprozesse

- 10 Die Funktionsweise des beschriebenen Speicherverfahrens kann beispielsweise mit einem konfokalen Laserscanning Mikroskop (CLSM) gezeigt werden. In diesem Beispiel wurde ein kommerzielles Gerät der Firma Leica (Gerät TCS/NT) verwendet. Bei diesem CLSM handelt es sich um ein Mikroskop, bei dem der Laser ferner mit Hilfe eines AOM moduliert bzw. gepulst werden kann. Die kontrasterzeugenden
- 15 Mechanismen wurden mit Hilfe von REM- und AFM-Untersuchungen aufgedeckt und mit dem konfokalen Kontrast des CLSM's verglichen. Das CLSM wurde mit einem 16^{er} Objektiv betrieben. Zum Einschreiben der Information wurde eine Wellenlänge von 488 nm benutzt. Die Leistung auf der Probenoberfläche betrug $150 \mu\text{W}$, der Durchmesser des Laserflecks 940 nm . Hieraus errechnete sich die
- 20 Leistungsdichte am Probenort zu:

$$P = 2,16 \times 10^7 \text{ mW/cm}^2$$

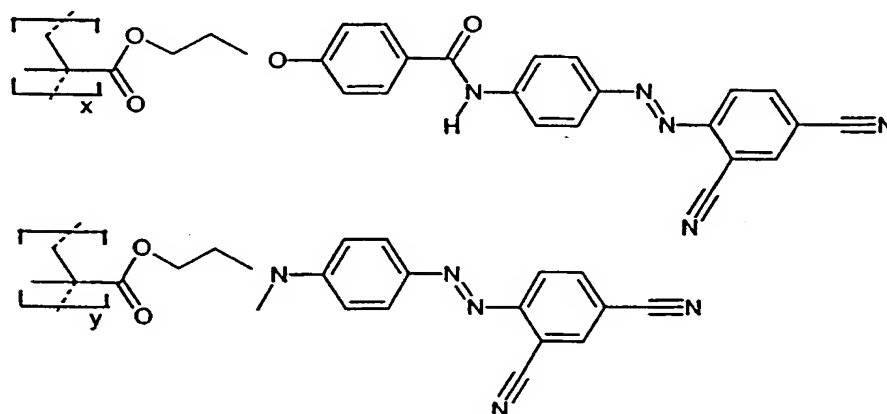
- 25 Die Dauer für das Scannen einer Linie betrug $2,2 \text{ ms}$, wovon $0,77 \text{ ms}$ zum eigentlichen Scannen der Linie benötigt wurden (Rest: Umkehrpunkte, Rücklauf, etc.). Die laterale Ausdehnung der Linie konnte durch die Wahl des Gesichtsfeldes festgelegt werden, wobei das kleinste Gesichtsfeld $20 \mu\text{m}$ betrug. Bei einer Vergrößerung des Gesichtsfeldes bleibt sowohl die Zeit, die für das Abscannen einer Linie benötigt wird ($0,77 \text{ ms}$), als auch die Leistungsdichte auf der Probe erhalten, es wird lediglich
- 30 der Scanbereich, also die Länge der Linie, erweitert. Es kommt also zu einer Erhö-

hung der Scangeschwindigkeit, was effektiv eine Verringerung der Verweilzeit des Lasers an einer speziellen Polymerstelle bedeutet.

5 Zum Einschreiben wurde der Argonlaser (488 nm) mittels eines AOM innerhalb der gescannten Linie mehrfach ein- und ausgeschaltet. Das Abscannen der Linie konnte bei aufeinanderfolgenden Experimenten mit hoher Präzision wiederholt werden, ohne die Positionen der einzelnen Pixel deutlich zu verschmieren.

10 Die Detektion der geschriebenen Linien erfolgte mit einem HeNe-Laser. Dieser Laser hat zum einen den großen Vorzug, dass er aufgrund seiner Wellenlänge außerhalb der Absorption der Polymere lediglich diffraktive, keine absorbierenden Beiträge zum detektierten Signal liefert. Zum Anderen vermag diese Wellenlänge keine nennenswerten molekularen Reorientierungen zu induzieren, womit sichergestellt wird, dass die gemessenen Kontrastverhältnisse einzig durch die Bestrahlung mit dem Argonlaser hervorgerufen wurden.

Als Probe wurde eine ca. 1 µm dicke Probe des Polymers



20

verwendet.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Ausbildung dieser Oberflächenmodifikation der eigentliche kontrasterzeugende Mechanismus.

Beispiel 3

Lagerstabilität

- 5 Die Probe, in der in Beispiel 1 eine Oberflächenmodifikation geschrieben wurde, wurde für 1 Monat bei 160°C gelagert. Nach dieser Lagerung wurde die Probe erneut im konfokalen Mikroskop untersucht. Die zuvor eingeschriebene Oberflächenmodifikation war unverändert sowohl im CLSM als auch im AFM zu beobachten.

10 Beispiel 4

Vergleich mit konfokalem Kontrast bei CD-R

- Eine kommerzielle CD-R (Firma KODAK, digital science CD-R, 650 MB, 74 min) wurde mit einem handelsüblichen CD-Brenner (Firma TEAC, CD-R55SK, CD-writer) beschrieben. Die beschriebene CD wurde in einem CLSM der Firma LEICA (TCS/NT) mit einer Wellenlänge von 632 nm in einem Gesichtsfeld von 20 µm x 20 µm untersucht. Hierbei waren deutlich die eingeschriebenen Pits zu erkennen. Der Unterschied der im konfokalen Reflexionsmodus gemessenen Intensitätswerte zwischen unbeschriebenen und beschriebenen Bereichen wurde mit dem Unterschied der Intensitäten längs der in Beispiel 1 eingeschriebenen Oberflächentopographien verglichen: Unter identischen Einstellungen war der konfokale Kontrast der in Beispiel 1 beschriebenen Oberflächentopographien um einen Faktor 2 bis 3 größer als der Kontrast entlang der Pits der gebrannten CD.

25 Beispiel 5

Belichtung durch Deckschicht

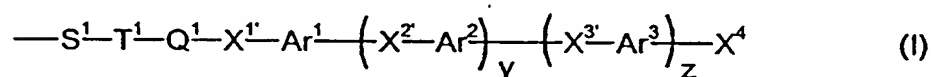
- Auf eine wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellte Probe wurde ein ca. 10 µm dicker UV-härtender Decklack (Firma BAYER, Roskydal 2265, durch Spincoating mit 3000 U/min aufgebracht) auf das Polymer gebracht und für 15 Sekunden unter einer handelsüblichen Lampe zur Aushärtung von UV-Lacken ausgehärtet. Danach

wurde in die Probe wie im Beispiel 1 beschrieben eine Doppelbrechnung einbelichtet und danach ebenfalls wie im Beispiel 1 beschrieben eine Pulsfolge eingeschrieben. Konfokale Untersuchungen zeigten, dass trotz des Decklackes die in Beispiel 1 beschriebenen Oberflächentopographien zu beobachten waren und zwar ohne, dass
5 an der Grenzfläche zwischen Speichermedium und Deckschicht Hohlräume, Blasen oder ähnliche Störungen auftraten.

Patentansprüche

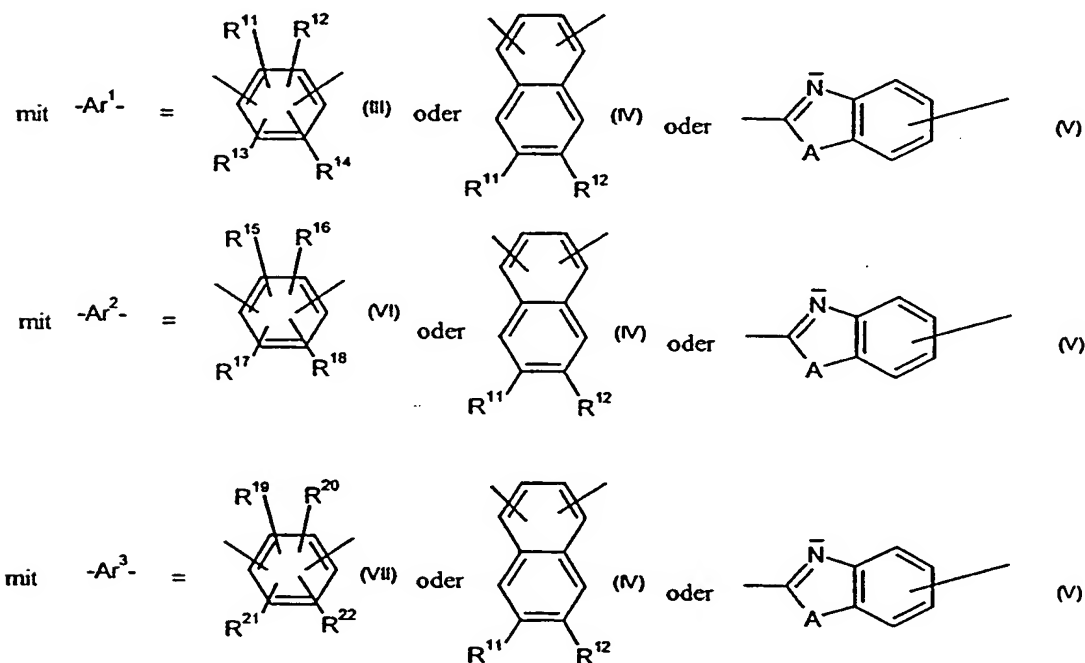
1. Verfahren zum optischen Einschreiben optisch auslesbarer digitaler Informationen in ein flächig ausgedehntes Speichermedium dadurch gekennzeichnet, dass durch den optischen Einschreibprozeß die Oberflächentopographie des Speichermediums für den optischen Ausleseprozeß geeignet und ausreichend modifiziert wird, und zwar ohne dass wesentliche Anteile des detektierten Signales von einer Abtragung und/oder einer physikalischen oder chemischen Modifikation der die aktive Absorberschicht angrenzenden Lagen herrühren
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Speichermedium Polymerfilme zum Einsatz kommen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Speichermedium eine mehrschichtige Platte zum Einsatz kommt, die zumindest aus einer mechanisch ausreichend stabilen Unterlage und aus mindestens einem die lichtaktive Schicht bildenden Polymerfilm und aus einer Abdeckschicht besteht.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, bei dem ein Speichermedium eingesetzt und die lichtaktive Schicht überwiegend aus Oligomeren und/oder Polymeren besteht, die Farbstoffe enthalten, die sich bei Einwirkung von Licht reorientieren, bevorzugt amorphen Polymeren, besonders bevorzugt Seitengruppenpolymeren.
5. Verfahren nach einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Abdeckschicht ein Polymerfilm zum Einsatz kommt, dessen Massendichte eng an die der lichtaktiven Schicht angepaßt ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei als lichtaktiver Polymerfilm Seitenkettenpolymere, gegebenenfalls Block- und/oder Propfpolymerre verwendet werden, an welche als Seitenketten Farbstoffe über einen STQ-Spacer (Formel I) und formanisotrope Gruppen ebenfalls über einen STQ-Spacer (Formel II) gebunden sind, wobei Formel I die Struktur



10

aufweist



wobei

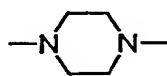
15

y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

$X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können,
wenn y bzw. z 2 bedeuten, A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

5 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)_p,
-(C=O)-, -(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-,
-(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest
der Formel



10 stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette
durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch
Methyl substituiert sein kann,

15

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-
oder -NR⁹- stehen,

20

p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2
bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

25

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtio-
nischen Substituenten stehen,

30

X^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis
C₄-Alkyl oder X^{4'}-R⁴,

$X^{1'}$, $X^{2'}$, $X^{3'}$ und $X^{4'}$ für eine direkte Bindung, -O-, -S-, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$,
 $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$,
 oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen und

5

$X^{2'}$ und $X^{3'}$ zusätzlich für $-(C=NR^8)-$, $-(N=N)-$ stehen können und mindestens
 eine der Gruppen $X^{2'}$ oder $X^{3'}$ für $-N=N-$ steht,

10

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1- bis C_4-
 Alkyl, oder C_6- bis $C_{10}-$ Aryl stehen und

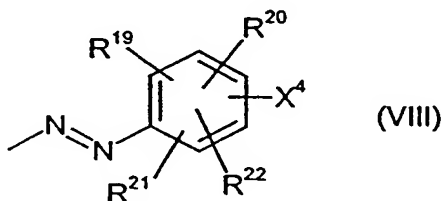
15

R^4 und R^5 zusätzlich unabhängig voneinander für C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl- $(C=O)-$,
 C_3- bis $C_{10}-$ Cycloalkyl- $(C=O)-$, C_2- bis $C_{20}-$ Alkenyl- $(C=O)-$, C_6- bis
 $C_{10}-$ Aryl- $(C=O)-$, C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl- $(SO_2)-$, C_3- bis $C_{10}-$ Cycloalkyl-
 $(SO_2)-$, C_2- bis $C_{20}-$ Alkenyl- $(SO_2)-$ oder C_6- bis $C_{10}-$ Aryl- $(SO_2)-$
 stehen, wobei

20

unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano,
 Nitro, C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl, C_1- bis $C_{20}-$ Alkoxy, Phenoxy, C_3- bis $C_{10}-$
 Cycloalkyl, C_2- bis $C_{20}-$ Alkenyl, C_6- bis $C_{10}-$ Aryl, C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl-
 $(C=O)-$, C_6- bis $C_{10}-$ Aryl- $(C=O)-$, C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl- $(SO_2)-$, C_1- bis
 $C_{20}-$ Alkyl- $(C=O)-O-$, C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl- $(C=O)-NH-$, C_6- bis $C_{10}-$ Aryl-
 $(C=O)-NH-$, C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl- $O-(C=O)-$, C_1- bis $C_{20}-$ Alkyl- $NH-$
 $(C=O)-$, C_6- bis $C_{10}-$ Aryl- $NH-(C=O)-$ oder ein Rest der Formel

25



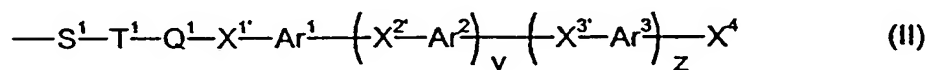
verstanden wird und

5 die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein können und

unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen ist, insbesondere Fluor und Chlor

10

und Formel II durch



15 beschrieben wird, wobei die obigen Substituentendefinition (Formel I) auch für Formel II gültig sind, mit der Ausnahme, dass keine der Gruppen X^{2'} oder X^{3'} -N=N- annehmen darf und R¹¹ bis R²² nicht für einen Rest der Formel (VIII) stehen darf.

20 7. Verfahren gemäß Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffseitengruppen I eingesetzt werden, wobei Substituenten und Formeln die in Anspruch 6 definierte Bedeutung aufweisen und zusätzlich

25 Ar¹ für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar² für einen Rest der Formel (VI) steht,

Ar³ für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

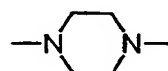
30 y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

$X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können,
wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(O-CO)-,
-(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -O-C₆H₅-COO- oder
einen bivalenten Rest der Formel



stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette
durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch
Methyl substituiert sein kann,

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder
-NR⁹- stehen,

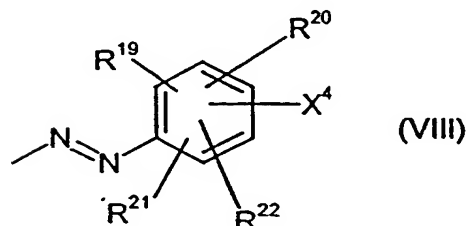
p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{11} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro,
C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloal-

kyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- oder einen Rest der Formel



stehen,

X⁴ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis C₄-Alkyl oder X⁴-R⁴,

X¹', X²', X³' und X⁴' für eine direkte Bindung, -O-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen und

X²' und X³' zusätzlich für -(N=N)- stehen können und mindestens eine der Gruppen X²' oder X³' für -N=N- steht,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen und

R⁴ und R⁵ zusätzlich unabhängig voneinander für C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen

und formanistrophe Seitengruppen II eingesetzt werden, wobei Substituenten und Formeln die in Anspruch 6 definierte Bedeutung aufweisen und zusätzlich

5 Ar^1 für einen Rest der Formel (III) steht,

Ar^2 für einen Rest der Formel (VI) steht,

10 Ar^3 für einen Rest der Formeln (VII) oder (V) steht,

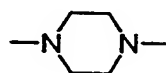
y für 1 oder 2 steht,

z für 0, 1 oder 2 steht und

15 $X^{2'}$ und Ar^2 bzw. $X^{3'}$ und Ar^3 unterschiedliche Bedeutungen haben können, wenn y bzw. z 2 bedeuten,

A für O oder S steht,

20 Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander für -O-, -(N-R⁵)-, -(C=O)-, -(O-CO)-, -(NR⁵-CO)-, -(SO₂)-, -(O-SO₂)-, -(NR⁵-SO₂)-, -O-C₆H₅-COO- oder einen bivalenten Rest der Formel



25 stehen,

T^1 und T^2 unabhängig voneinander für -(CH₂)_p- stehen, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann und durch Methyl substituiert sein kann,

30

S^1 und S^2 unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- stehen,

p für eine ganze Zahl von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R⁹ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht,

R¹¹ bis R²² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- stehen,

X⁴ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃, CCl₃, -COO-C₁- bis C₄-Alkyl oder X⁴-R⁴,

X¹, X², X³ und X⁴ für eine direkte Bindung, -O-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)- oder -(SO₂-O)- stehen,

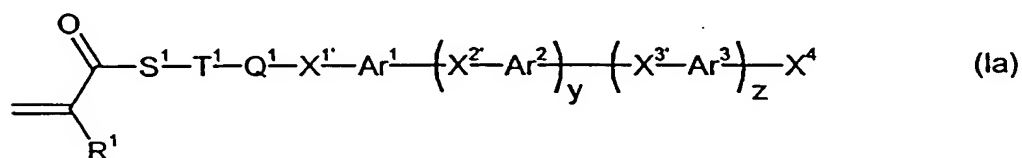
R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen und

R⁴ und R⁵ zusätzlich unabhängig voneinander für C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen.

8. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei das zu beschreibende Speichermedium eine lichtaktive Schicht der Dicke von 0,05 und 1000 μm aufweist.
- 5
9. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei das eingesetzte Speichermedium eine optische Dichte bei der Wellenlänge des Schreiblasers der lichtaktiven Schicht zwischen 0,3 und 20 aufweist.
- 10
10. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei im eingesetzten Speichermedium als Änderung der Oberflächentopographie der lichtaktiven Schicht eine Vertiefung erzeugt wird, bevorzugt mit einer Tiefe von mindestens 10 nm.
- 15
11. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vertiefung im Speichermedium eine an der ursprünglichen Oberfläche gemessene Breite in einer Richtung von weniger als 10 μm erzeugt wird.
- 20
12. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderung der Oberflächentopographie des Speichermediums durch Laserlicht, bevorzugt mit Wellenlängen zwischen 380 nm und 820 nm erzeugt wird.
- 25
13. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Licht einer Intensität zwischen 150 μW und 100 mW besitzt und auf Spots einer Ausdehnung (volle Halbwertsbreite) in einem Bereich zwischen 10 nm und 8 μm fokussiert wird.
- 30
14. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Speichermedien beschrieben werden können,

deren Trägerschicht aus einem Polymer besteht, bevorzugt aus einem thermoplastischen Polymer, besonders bevorzugt aus Polycarbonat.

15. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Signalhub im Speichermedium von mindestens Carrier/Noise = 20 dB eingeschrieben ist.
16. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei Speichermedien beschrieben werden können, die zwischen der farbstoffhaltigen Schicht und der weiteren Schicht eine zusätzliche, Licht reflektierende, Schicht enthalten, bevorzugt aus der Gruppe der Metalle Aluminium, Silber, Gold, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Aluminium und Silber, ganz besonders bevorzugt Aluminium.
17. Verfahren nach einem und/oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei das zu beschreibende Speichermedium keine Reflexionsschicht aufweist.
18. Verfahren gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der optische Einschreibprozess mit polarisiertem Licht verschiedener Intensität, erzeugt durch einen LASER mit Akustooptischen Modulator oder durch Modulation einer LASER-Diode, ausgeführt wird und der Polarisationszustand des reflektierten Lichts in einer Polarisationsoptik detektiert wird.
19. Monomere der Formel

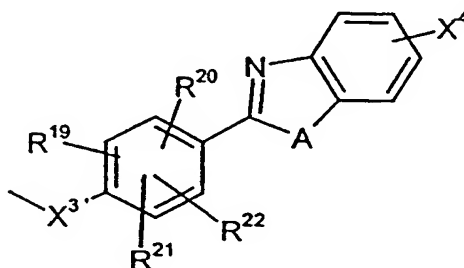


worin R¹ für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die in Anspruch 6 und 7 definierte Bedeutung besitzen und

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel

5



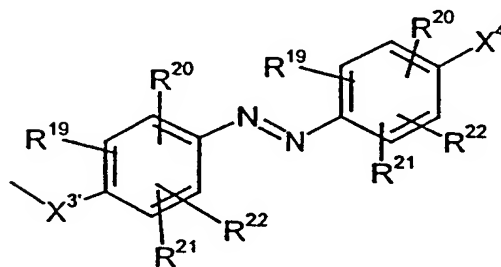
steht,

$X^{3'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$ steht.

10

20. Monomere der Formel (Ia) gemäß Anspruch 19, worin

$-(X^{3'}-Ar^3)_z-X^4$ für einen Rest der Formel



15

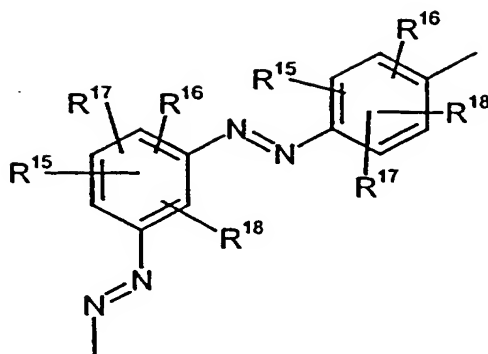
steht,

$X^{3'}$ für $-O-$, $-(SO_2)-$, $-(C=O)-$, $-(N-R^5)-$, $-(CO-NR^5)-$ oder $C(R^6R^7)-$ steht.

20

21. Monomere der Formel (Ia) gemäß Anspruch 19, worin

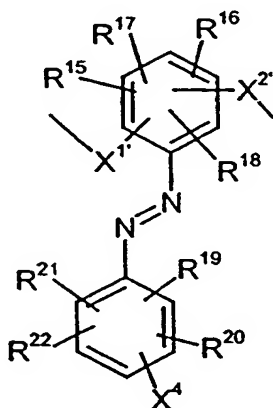
$-(X^{2'}-Ar^2)_y-$ für einen bivalenten Rest der Formel



steht.

- 5 22. Monomere der Formel (Ia) gemäß Anspruch 19, worin

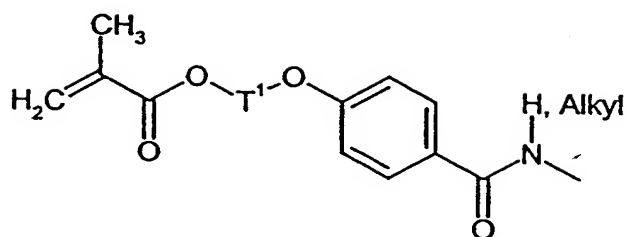
$-(X^{1'}-Ar^1)-X^{2'}$ - für einen bivalenten Rest der Formel



- 10 steht,

wobei $X^{1'}$ und $X^{2'}$ in m- oder p-Stellung zueinander stehen und $X^{1'}$ und die Azogruppe in o- oder p-Stellung zueinander stehen.

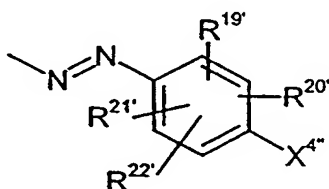
- 15 23. Monomere der Formel



$X^{2'}$ für $-N=N-$ oder $-CO-NH-$,

5 X^4 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro, wobei X^4 besonders bevorzugt in p-Stellung zur Azo-Gruppe steht,

10 R^{15} bis R^{22} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano, wobei einer der Reste R^{19} bis R^{22} für einen Rest der Formel



15 stehen kann, der besonders bevorzugt in m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht,

worin

20 $X^{4''}$ für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Di- C_1 - bis C_4 -alkyl-amino, C_1 - bis C_4 -Alkanoylamino, Benzoylamino, Cyano oder Nitro steht und

$R^{19'}$ bis $R^{22'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Cyano stehen.

24. Polymere, hergestellt aus Monomeren gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche.
25. Verwendung der Monomere gemäß Anspruch 19 bis 24 zur Herstellung von optischen Speichern.
26. Speichermedien, erhältlich gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G11B7/24 C08F246/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G11B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 823 442 A (BAYER AG) 11 February 1998 (1998-02-11) page 2, line 3 -page 4, line 6; claims page 14, line 52 -page 17, line 39 page 19, line 45 page 20, line 28 - line 31	6-26
X	WO 97 44365 A (VEDDER HANS JOACHIM ; BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); CLAUSSEN U) 27 November 1997 (1997-11-27) page 5, line 17 - line 19; example 1 page 26, line 1 - line 4; examples 33-36	6-26
X	EP 0 669 548 A (FUJI XEROX CO LTD) 30 August 1995 (1995-08-30) page 9, line 3 - line 45; example 1	6-26
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2000

Date of mailing of the international search report

14/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Philosoph, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09269

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 03073 A (UNIV KINGSTON) 18 February 1993 (1993-02-18) page 17, last paragraph; claim 1 page 10, last paragraph -page 11, line 13 ---	6-26
X	DE 43 39 862 A (AGFA GEVAERT AG) 6 October 1994 (1994-10-06) page 4, line 47 -page 5, line 17; claims 1,14 ---	6-26
Y	US 5 079 758 A (CLARK BRYAN K) 7 January 1992 (1992-01-07) page 4, line 35 -page 5, line 7 column 5, line 58 -column 9, line 4 ---	8,14,16, 17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199327 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1993-216316 XP002154185 & JP 05 139042 A (NIPPON PAINT CO LTD), 8 June 1993 (1993-06-08) abstract ---	8,14,16, 17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 278 (P-242), 10 December 1983 (1983-12-10) & JP 58 155543 A (TOKYO SHIBAURA DENKI KK), 16 September 1983 (1983-09-16) abstract ---	12,18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 406 (P-777), 27 October 1988 (1988-10-27) & JP 63 142546 A (HITACHI LTD), 14 June 1988 (1988-06-14) abstract ---	
P,X, L	DE 199 14 325 C (BAYER AG) 6 July 2000 (2000-07-06) page 3, line 49 -page 6, line 36; claims; example 3 ---	6-26
P,X, L	WO 00 54112 A (EICKMANS JOHANNES ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); HAGEN RAINER) 14 September 2000 (2000-09-14) page 16, line 16 -page 9, line 4 ---	19-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09269

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0823442	A	11-02-1998	DE 19631864 A	12-02-1998
			JP 10077316 A	24-03-1998
			US 6046290 A	04-04-2000
WO 9744365	A	27-11-1997	DE 19620588 A	27-11-1997
			DE 19703132 A	30-07-1998
			DE 19706379 A	05-11-1998
			AU 2898497 A	09-12-1997
			CN 1226258 A	18-08-1999
			EP 0900239 A	10-03-1999
			EP 0856527 A	05-08-1998
			JP 10212324 A	11-08-1998
EP 0669548	A	30-08-1995	JP 2887069 B	26-04-1999
			JP 7261138 A	13-10-1995
			JP 2887065 B	26-04-1999
			JP 7234393 A	05-09-1995
			JP 2887068 B	26-04-1999
			JP 7261137 A	13-10-1995
			JP 2887070 B	26-04-1999
			JP 7261139 A	13-10-1995
			US 5670083 A	23-09-1997
			JP 2904034 B	14-06-1999
			JP 8171739 A	02-07-1996
WO 9303073	A	18-02-1993	US 5173381 A	22-12-1992
			CA 2116106 A	18-02-1993
DE 4339862	A	06-10-1994	EP 0622789 A	02-11-1994
			JP 6322040 A	22-11-1994
			US 5543267 A	06-08-1996
US 5079758	A	07-01-1992	AU 5744190 A	18-12-1990
			AU 6603790 A	28-04-1991
			CN 1052002 A	05-06-1991
			EP 0473695 A	11-03-1992
			JP 4505826 T	08-10-1992
			JP 5501024 T	25-02-1993
			WO 9014657 A	29-11-1990
			WO 9105344 A	18-04-1991
JP 5139042	A	08-06-1993	NONE	
JP 58155543	A	16-09-1983	JP 1640116 C	18-02-1992
			JP 3001731 B	11-01-1991
JP 63142546	A	14-06-1988	NONE	
DE 19914325	C	06-07-2000	WO 0060586 A	12-10-2000
WO 0054112	A	14-09-2000	DE 19910247 A	28-09-2000

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09269

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G11B7/24 C08F246/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G11B C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 823 442 A (BAYER AG) 11. Februar 1998 (1998-02-11) Seite 2, Zeile 3 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche Seite 14, Zeile 52 -Seite 17, Zeile 39 Seite 19, Zeile 45 Seite 20, Zeile 28 - Zeile 31	6-26
X	WO 97 44365 A (VEDDER HANS JOACHIM ; BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); CLAUSSEN U) 27. November 1997 (1997-11-27) Seite 5, Zeile 17 - Zeile 19; Beispiel 1 Seite 26, Zeile 1 - Zeile 4; Beispiele 33-36	6-26
X	EP 0 669 548 A (FUJI XEROX CO LTD) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 9, Zeile 3 - Zeile 45; Beispiel 1	6-26



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Philosoph, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Form: ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09269

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 03073 A (UNIV KINGSTON) 18. Februar 1993 (1993-02-18) Seite 17, letzter Absatz; Anspruch 1 Seite 10, letzter Absatz -Seite 11, Zeile 13	6-26
X	DE 43 39 862 A (AGFA GEVAERT AG) 6. Oktober 1994 (1994-10-06) Seite 4, Zeile 47 -Seite 5, Zeile 17; Ansprüche 1,14	6-26
Y	US 5 079 758 A (CLARK BRYAN K) 7. Januar 1992 (1992-01-07) Seite 4, Zeile 35 -Seite 5, Zeile 7 Spalte 5, Zeile 58 -Spalte 9, Zeile 4	8,14,16, 17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199327 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1993-216316 XP002154185 & JP 05 139042 A (NIPPON PAINT CO LTD), 8. Juni 1993 (1993-06-08) Zusammenfassung	8,14,16, 17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 278 (P-242), 10. Dezember 1983 (1983-12-10) & JP 58 155543 A (TOKYO SHIBAURA DENKI KK), 16. September 1983 (1983-09-16) Zusammenfassung	12,18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 406 (P-777), 27. Oktober 1988 (1988-10-27) & JP 63 142546 A (HITACHI LTD), 14. Juni 1988 (1988-06-14) Zusammenfassung	
P,X, L	DE 199 14 325 C (BAYER AG) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 3, Zeile 49 -Seite 6, Zeile 36; Ansprüche; Beispiel 3	6-26
P,X, L	WO 00 54112 A (EICKMANS JOHANNES ;BERNETH HORST (DE); BAYER AG (DE); HAGEN RAINER) 14. September 2000 (2000-09-14) Seite 16, Zeile 16 -Seite 9, Zeile 4	19-23

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu einer Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09269

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0823442 A	11-02-1998	DE 19631864 A JP 10077316 A US 6046290 A	12-02-1998 24-03-1998 04-04-2000
WO 9744365 A	27-11-1997	DE 19620588 A DE 19703132 A DE 19706379 A AU 2898497 A CN 1226258 A EP 0900239 A EP 0856527 A JP 10212324 A	27-11-1997 30-07-1998 05-11-1998 09-12-1997 18-08-1999 10-03-1999 05-08-1998 11-08-1998
EP 0669548 A	30-08-1995	JP 2887069 B JP 7261138 A JP 2887065 B JP 7234393 A JP 2887068 B JP 7261137 A JP 2887070 B JP 7261139 A US 5670083 A JP 2904034 B JP 8171739 A	26-04-1999 13-10-1995 26-04-1999 05-09-1995 26-04-1999 13-10-1995 26-04-1999 13-10-1995 23-09-1997 14-06-1999 02-07-1996
WO 9303073 A	18-02-1993	US 5173381 A CA 2116106 A	22-12-1992 18-02-1993
DE 4339862 A	06-10-1994	EP 0622789 A JP 6322040 A US 5543267 A	02-11-1994 22-11-1994 06-08-1996
US 5079758 A	07-01-1992	AU 5744190 A AU 6603790 A CN 1052002 A EP 0473695 A JP 4505826 T JP 5501024 T WO 9014657 A WO 9105344 A	18-12-1990 28-04-1991 05-06-1991 11-03-1992 08-10-1992 25-02-1993 29-11-1990 18-04-1991
JP 5139042 A	08-06-1993	KEINE	
JP 58155543 A	16-09-1983	JP 1640116 C JP 3001731 B	18-02-1992 11-01-1991
JP 63142546 A	14-06-1988	KEINE	
DE 19914325 C	06-07-2000	WO 0060586 A	12-10-2000
WO 0054112 A	14-09-2000	DE 19910247 A	28-09-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)